Ueber Anlauffarben,

ihre künstliche Herstellung und Verwertung zur Unterscheidung und Orientierung opaker Körper, speziell der gelben Kiese.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)
der
Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

ACAD
LUDWIGBAT
BIBL.

eingereicht am 16. Juni 1910 von

MAX LEO
aus Plauen i. V.

DRESDEN 1910
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0098

Unter den Mineralien sind die opaken noch in das dichteste Dunkel gehüllt und dies eben wegen ihrer Opazität. Die optischen Verschiedenheiten in ihrer überreichen Skala bieten für die pelluziden homogenen Medien die feinsten Unterscheidungsmerkmale dar, und namentlich beim Gesteinsdünnschliff in einer so außerordentlich bequemen und übersichtlichen Form, daß nichts mehr zu wünschen ist, als für die opaken Mineralaggregate eine durch möglichst wenige Manipulationen zu erzielende ähnliche Uebersichtlichkeit der Komponenten des Gesteinsschliffes zu finden. Daß auf diesem Gebiete, obwohl die Schwierigkeiten zu reizen pflegen, noch nicht allzuviel geschehen ist, mag daran liegen, daß durch äußerst zeitraubende und viel Material, auch an seltenen Mineralien, erfordernde Versuche immer nur bescheidene Teilresultate zu erreichen sind, die an sich einen recht unscheinbaren Eindruck machen, aber in ihrer Gesamtheit doch erst die Aufstellung einer optischen Gesamttrennungsmethode des Gesteins ermöglichen. — Unter optischer Trennung der opaken Mineralgemenge verstehe ich die Auseinanderhaltung der verschiedenartigen Individuen durch ihren stark divergierenden Anblick und, wo solcher nicht vorhanden ist, die künstliche für das betreffende Mineral charakteristische Herbeiführung dieser Divergenz. Hierzu macht es sich bisweilen nötig, da die Unterscheidungsmerkmale für manche ganz verschiedenen Mineralien im frischen Zustande und nach ihrer Behandlung in der einen Methode ganz die gleichen sind, noch eine oder mehrere Methoden anzuwenden, und durch darauffolgende Vergleichung der Gesamtbilder die optische Trennung vorzunehmen.

Es ist das große Verdienst H. Baumhauer's, mit seinen grundlegenden Arbeiten über das Anätzen[1]) zuerst einen Weg empfohlen

[1]) H. Baumhauer, Die Resultate der Aetzmethode i. d. kristallogr. Forschung, an einer Reihe von kristallisierten Körpern dargestellt (Leipzig 1894). Der-

zu haben, um durch chemische Einwirkung, die mit gleichem Mittel auf verschiedenen Mineralien sich auch verschieden vollzieht, die gesteinsbildenden Mineralien im Schliff nebeneinander erkennen zu können. Wenn auch diese Methode in sehr vielen Fällen für die Praxis illusorisch wird aus Gründen, die wir später sehen werden, so wird sie doch oft große Dienste leisten können, teils allein, teils in Verbindung mit anderen Methoden. Zudem dürfte vielleicht die Beschäftigung mit dem Aetzverfahren wieder Veranlassung gewesen sein zur Auffindung einer neuen Methode, indem man bemerkte, daß beim Anätzen mit gewissen Mitteln, die nicht allein auflösend wirken, eine Farbenveränderung bei dem einen oder anderen Mineral in verschiedener Weise eintritt.

Hier ist es nun J. Lemberg in St. Petersburg, der sich der großen Mühe unterzogen hat, Versuche anzustellen, auf welche Weise man mittels gewisser Chemikalien gleichfarbige, opake Mineralien verschieden anfärben kann. Seine Bemühungen haben erfreulicherweise zu brauchbaren Resultaten geführt[1]) und nebenbei befruchtend gewirkt, indem es mir gelang, bei der Beschäftigung mit Lemberg's Methode auf ähnliche Weise neue Resultate zu den bisherigen hinzuzufügen.

Bei diesen und später zu besprechenden Anfärbemethoden dürften auch die Beobachtungen von S. Meunier, daß einige natürliche Sulfide in Goldchloridlösung sich mit Gold beschlagen, verwertbar sein[2]).

Als Förderer auf dem Gebiete der optischen Trennung bei auffallendem Lichte ist nun noch A. Inostranzeff in St. Petersburg zu erwähnen, der ein sinnreiches Instrument konstruiert hat, um zwei verschiedene Präparate bei auffallendem Lichte direkt nebeneinander erscheinen zu lassen zur genauesten Unterscheidung feiner Farbennüancen. Aus zwei nebeneinanderstehenden Mikroskopen werden die Bilder mittels Glasprismen in einem Okular vereinigt, so daß man die Bilder der zu vergleichenden Teile so aneinanderrücken kann, daß sich ihre Hälften genau in einer geraden Linie berühren[3]).

selbe, Ueber die mikroskopische Beschaffenheit eines Buntkupfererzes von Chloride (New Mexico); Zeitschr. f. Krist. u. Mineral. **10**, 447.

[1]) J. Lemberg, Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale aus der Gruppe der Lamprite (Kiese, Glanze, Blenden); Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **46**, 788 (1894); ebenda **52**, 488 (1900).

[2]) S. Meunier, Recherches expérimentales sur les sulfures naturels; Compt. rend. **84**, 638 (1877).

[3]) Compt. rend. **100**, 1396 (1885).

Da das ganze Gebiet der opaken Mineralien zu umfangreich ist, beschränkte ich mich mit meinen Untersuchungen zunächst auf ein Teilgebiet, und zwar fast ausschließlich auf die gelben Kiese.

Ich dachte natürlich zuerst daran, mit Aetzversuchen etwas zu erreichen, bald aber zwangen mich die Hindernisse, die sich hierbei in den Weg stellten, zu der Einsicht, daß diese Methode für sich allein teils undurchführbar, teils mit zu großen Unannehmlichkeiten verknüpft ist, um in der Praxis gang und gäbe werden zu können.

Eine große Schwierigkeit bestand schon darin, daß es in sehr vielen Fällen unmöglich wird, die genügende Politur herzustellen. Die oft große Verschiedenheit der Härte und Tenazität der im Gestein sich berührenden Mineralien machen es namentlich bei Erzstufen meist ganz unmöglich, auch nur einen für die Politur brauchbaren, feinen Schliff herzustellen und, falls dieser so ziemlich erreicht wird, scheitert man dann zuletzt an der Politur.

Oft nehmen nur Teile des Schliffes Politur an, während dazwischenliegendes, mürbes Material nur noch mürber wird. Und wenn nun eine Politur wirklich unter günstigen Verhältnissen geglückt ist, und die einzelnen Aggregatteile nicht zu klein sind, so findet man, daß nach dem Anätzen doch keine gute Uebersicht möglich ist, da infolge der verschiedenen Orientierung der Individuen gleicher Substanz sich diese natürlich in derselben Schliffebene in verschiedenem Aussehen zeigt, und bei schwacher Vergrößerung, die namentlich gerade bei größeren Mineralindividuen zur Erzielung eines genügenden Ueberblickes wünschenswert wäre, erscheinen die verschiedenen Mineralien oft weniger unterscheidbar, da sie durch die Mattierung infolge des Aetzens gleichmäßig grauschwarz aussehen. — Bei beträchtlicher Kleinheit der Aggregatindividuen bieten diese teils überhaupt zu wenig Politurfläche zum Anätzen, da durch die zwischen den Individuen unvermeidlichen Gräben mit ihren Böschungen die Ansichtsfläche des Minerals abgerundet wird, teils kann man die einzelnen beobachteten Teile mit dem Auge nicht leicht wiederfinden, da sich alles zu wenig voneinander abhebt, was, je kleiner die Individuen, um so störender und deutlicher sich bemerkbar macht.

In solchen Fällen jedoch, wo das eine oder andere Mineral sich überhaupt nicht anätzen läßt und auf diese Weise mit seiner charakteristischen Naturfarbe und seinem Glanz aus der schwärzlichen, matten Umgebung sich abhebt, ist das Aetzverfahren für sich allein mit Vorteil zu verwenden.

Förderlich dürfte es sich auch in manchen Fällen erweisen, wenn man vor dem Anfärben, auf das ich bald zu sprechen komme[1]), ein Anätzen vornimmt, so daß die erzielte Farbe in Verbindung mit einem Moiréglanz auftritt.

Ich mußte es mir versagen, diesen und manchen anderen Versuch selbst auszuführen, da die Verfolgung des Hauptzieles, Mittel und Wege zum zweckmäßigen Anfärben zu finden, mir die Hauptsache schien, und allein viel Zeit beanspruchte. Da es wünschenswert ist, daß sich auch Andere mit diesem Gebiete beschäftigen, und auf diese Weise recht bald möglichst viel neue Resultate erreicht werden, erwähne ich auch Versuche, die noch zu machen sind und mir Erfolg zu versprechen scheinen. Aus dem gleichen Grunde führe ich die Literatur, die in Frage kommt und in Frage kommen kann, möglichst lückenlos an, erwähne auch die mir bekannten, bisher erzielten Resultate Anderer und gebe einen kurzen Auszug der bei dem Anfärben ev. in Betracht zu ziehenden Erfahrungen der Elektrochemie wässeriger Lösungen.

Wie nämlich aus dem Späteren zu ersehen ist, hatte ich auf elektrolytischem Wege Erfolge zu verzeichnen und glaube, daß auf diesem Wege noch vieles erreicht werden wird.

Da sich bei der Jugend der physikalischen Chemie die Elektrochemiker mit diesen für sie einstweilen weniger Interesse bietenden Prozessen noch in geringem Masse beschäftigt haben, ist man noch im allgemeinen auf das Experimentieren angewiesen, ohne daß allzu viel auf reichen Forschungen basierende Theorien verwertbar wären. Es werden daher meine kurz mitgeteilten Fingerzeige für Mineralogen, die Versuche anstellen wollen, vollauf genügen. Es wäre zu wünschen, daß sich hierfür Fachgenossen fänden; denn von den Elektrochemikern, die vorerst noch mit für sie wichtigeren Fragen beschäftigt sind, steht in dieser Hinsicht vorläufig kaum etwas zu erwarten. Für Informationen auf diesem Gebiete verweise ich auf die Literaturangaben[2]).

Bevor ich auf dieses elektrolytische Anfärbeverfahren näher eingehe, will ich die Verfahren mit einfachen chemischen Reagenzien besprechen.

Bei allen folgenden Betrachtungen kommen nachstehende von mir berücksichtigten Mineralien in Frage:

---

[1]) Siehe Seite 9 und 27.

[2]) Fritz Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (Bredig's Handbuch der angewandten physikalischen Chemie 1).

Pyrrhotin	FeS	tombakbraun, magnetisch
Pentlandit[1])	$(Fe, Ni)S$	tombakbraun, unmagnetisch
Millerit[2])	NiS	messinggelb bis speisgelb, unmagnet.
Horbachit[3])	$(Fe, Ni)_2S_3$	tombakbraun ins Stahlgrau geneigt, magnetisch
Pyrit	FeS_2	speisgelb, unmagnetisch
Markasit	FeS_2	lichtspeisgelb, ins Grau oder Grün geneigt, unmagnetisch
Bornit	FeS_3Cu_3	zwischen Kupferrot und Tombakbraun, rasch rot und blau anlaufend, unmagnetisch
Chalkopyrit	FeS_2Cu	messinggelb bis goldgelb, unmagnet.
Barnhardtit	$Fe_2S_5Cu_4$	messinggelb bis goldgelb, unmagnet.
Linneït	$[(Ni, Co)S_2]_2(Ni, Co)$	rötlich silberweiß, oft gelb angelaufen, unmagnetisch
Cuban[4])	$(FeS_2)_2Cu$	speisgelb, unmagnetisch
Polydymit[5])	Ni_4S_5	lichtgrau, läuft bald gelbgrau an, unmagnetisch

Unter magnetischen Mineralien sind hier die zu verstehen, welche vom Hufeisenmagneten angezogen werden.

---

[1]) S. L. Penfield, Ueber Pentlandit von Sudbury, Ontario, Kanada; Amer. Journ. Soc. **45**, 493 (1893). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **25**, 102. C. W. Dickson, Die Erzlagerstätten von Sudbury, Ontario; Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **34**, 3—67 (1903). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **41**, 202. W. Campbell und C. W. Knight, Mikrostruktur von nickelhaltigem Pyrrhotin; Economic Geology **2**, 350—362 (1907). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **46**, 388. J. Beckenkamp, Ueber die Monoxyde und Monosulfide der Elemente der zweiten Gruppe und über einige Oxyde und Sulfide von Elementen anderer Gruppen des periodischen Systems; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **44**, 239.

[2]) Siehe Anm. [1]) unter J. Beckenkamp. Ch. Palache und H. O. Wood, Kristallogr. Untersuchungen des Millerit; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **41**, 1.

[3]) A. Knop, Ueber die Nickelerze von Horbach bei St. Blasien im Schwarzwalde; Neues Jahrb. f. Miner., Geol. usw. 1873, 521.

[4]) Hj. Sjörgren, Chondrodit von Kafveltorp; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **7**, 113. R. Schneider, Ueber die Zusammensetzung und die Konstitution des Cubans; Journ. f. prakt. Chem. n. F. **52**, 4—5 (1895).

[5]) H. Laspeyres, Chem. Untersuchungen v. Nickelerzen; Journ. f. prakt. Chem. (2) **14**, 397—413 (1876). Derselbe, Polydymit (sog. Nickelwismutglanz) von der Grube Grüneau bei Kirchen; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **19**, 417, u. Neues Jahrb. f. Min. usw. 1876, 737.

Von gelben Kiesen fehlen noch Troïlit = FeS, tombakbraun, nach E. Cohen[1]) magnetisch, nach L. H. Borgström[2]) unmagnetisch. G. Linck[3]) hält Troïlit, Pyrrhotin und künstliche FeS-Kristalle[4]) (hexag.) für identisch. Ich hatte Troïlit nicht zur Verfügung für Versuche und halte ihn auch für weniger wichtig, da sein Vorkommen auf das Meteoreisen beschränkt zu sein scheint. Außerdem fehlen die sehr seltenen sogenannten Silberkiese. Bei letzteren wäre es interessant, festzustellen, ob sich Sternbergit beim Anfärben ähnlich dem Cuban verhält, und so ein Schluß möglich würde auf eine ähnliche Konstitution, die R. Schneider[5]) vermutet. Auch könnte man ev. durch Anfärben einen Aufschluß bekommen, ob die einzelnen Vertreter der Silberkiese sich nur durch mechanische Beimengung von Schwefeleisen, z. B. eines Eisensulfoferrits, unterscheiden, eine Möglichkeit, die P. von Groth[6]) ins Auge gefaßt hat.

Ebenso fehlen der sehr seltene, lichtbronzegelbe Hauchecornit $(Ni, Co)_7(S, Bi, Sb)_8$, Barracanit $CuFe_2S_4$, in Farbe wie Cuban, Chalkopyrrhotin $CuFe_4S_4$, nach P. von Groth $(FeS_3)_2(Fe, Cu)_3$, in Farbe wie Pyrit mit Stich ins Braune, und endlich Castillit, ein silberhaltiger, wahrscheinlich mit anderen Schwefelverbindungen gemengter Bornit, über dessen Zusammensetzung man vielleicht auch durch Anfärben Aufschluß bekommen könnte.

Linneït und Polydymit, die eigentlich nicht zu den gelben Kiesen gehören, mußten aber hier in Betracht kommen wegen ihrer Tension, gelb anzulaufen, und wegen der nahen Beziehungen der Nickelsulfide zu den Eisensulfiden (Horbachit, Pentlandit, Sohlander Nickelerz usw.). Auch war es von Interesse, zu erfahren, ob man durch das Verhalten beim Anfärben Anhaltspunkte bekommt für die Vermutung von H.

---

[1]) E. Cohen, Ueber d. elektr. Leitungsverm. d. Troïlit; Ann. d. K. K. naturhist. Hofmus. Wien **13**, 58 (1898). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **33**, 489. Derselbe, Meteoreisenstudien; ebenda **15**, 74—94 (1900). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **36**, 644.

[2]) L. H. Borgström, Die Meteoriten v. Hvittis und Marjalahti; Inaug.-Diss. (Helsingfors 1903), 1—80. Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **41**, 513.

[3]) G. Linck, Ueber die heteromorphen (allotropen) Modifikationen des Phosphors und des Arsens, sowie des Einfach-Schwefeleisens; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 881 (1899).

[4]) E. Weinschenk, Beiträge zur Mineralsynthese, 9. Abschn.; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 499.

[5]) R. Schneider, siehe Seite 7, Anm. 4.

[6]) P. von Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien 1898, 30.

Laspeyres[1]), daß der Linneït wie Polydymit nach der Formel R_4S_5 zusammengesetzt sei, und Abweichungen nur von mechanischen Beimengungen herrühren.

Leider fehlt ein anderes Nickelerz: der von H. Laspeyres untersuchte Beyrichit[2]), das nur in einer einzigen, in Privatbesitz befindlichen Stufe existiert. Er sieht aus in der Form genau wie Millerit, ist nur viel größer, beinahe wie Antimonglanz, außen an den Prismenflächen gelb angelaufen, innen bleigrau mit lebhaftem Metallglanz. Splitter laufen an der Luft sehr bald messinggelb an, zuerst auf den Prismenflächen, während der unregelmäßige Bruch länger die frische Farbe bewahrt.

Ebenso fehlt der ebenfalls von H. Laspeyres untersuchte und von ihm entdeckte Sychnodymit, die dem Polydymit entsprechende Kobaltverbindung, die etwas dunkler aussieht wie dieser.

Die in das Gebiet meiner Betrachtungen fallenden Mineralien, die noch nicht Berücksichtigung finden konnten, sind alle sehr selten, und muß deren Untersuchung, die zur Einreihung in die Tabelle sehr zu wünschen ist, den Inhabern des nötigen Materiales überlassen bleiben, falls nicht der eine oder andere so liebenswürdig ist, mir noch nachträglich Proben dieser Mineralien zur Verfügung zu stellen.

Die Erscheinung der künstlichen Anlauffarben wird hervorgerufen dadurch, daß sich auf dem Erz eine dünne Schicht eines neuen Minerales bildet, welches zunächst eine orange, beim Dickerwerden nacheinander eine rote, blaue, grüne Interferenzfarbe zeigt. Bei manchen Mineralien wiederholt sich der Farbenverlauf, aber in matteren, unreineren Farben höherer Ordnung, die wenig charakteristisch sind. Bei manchen Mineralien bleibt der Farbenverlauf auf einer bestimmten Farbe stehen, indem dann die Dicke der Schicht bereits genügt, um die Wirksamkeit des darunter befindlichen Minerales aufzuheben.

W. Haidinger machte zuerst darauf aufmerksam, daß die Verteilung der Anlauffarben sich zuweilen nach der Kristallisation richtet. — Daß bei natürlichen Anlaufschichten anscheinend Widersprüche zu finden sind, liegt daran, daß durch Ungunst der Verhältnisse, wie ungleichmäßige Konzentration der Lösung, die Schichten auf ihrer ganzen Fläche nicht die gleichen Bildungsbedingungen haben, sich ungleich

[1]) P. von Groth, l. c.

[2]) K. Th. Liebe, Beyrichit und Millerit; Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1871, 840. H. Laspeyres, Beyrichit; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **20**, 535.

schnell, also keilförmig entwickeln und daher verschiedene Interferenz erzeugen, die bisweilen regenbogenartig alle Farben nebeneinander erscheinen läßt. Das gleiche kann man künstlich erreichen, wenn man ein gleichmäßig künstlich angefärbtes Stück anhaucht oder schwach anfeuchtet und auf eine Stelle verdünnte HCl oder Ammoniak oder mit ganz wenig Silbernitrat versetzte, verdünnte Schwefelsäure tropft.

Es sind im allgemeinen zwei Arten von Anlauffarben zu unterscheiden: solche, die entstehen durch Reaktion einer Lösung oder von Gasen mit der äußersten Schicht des Minerales, wobei also das Mineral angegriffen wird, und solche, die sich ohne Veränderung der äußersten Mineralschicht auf diesem als Elektrode, oder auch ohne Strom, auf ihm als einem Kristallisationszentrum absetzen. Beide Arten zeigen nach den analogen Richtungen im Kristall gemäß meinen Beobachtungen die entsprechend ähnlichen Gradationen in der Schnelligkeit des Farbenverlaufes. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß die Färbbarkeit in Relation steht zu den Richtungen der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten, resp. der verschiedenen Löslichkeiten, ebenso aber auch zu den Normalen einer elektrischen Potentialoberfläche[1]) des Kristalles. Und dieser Umstand wieder legt es nahe, daß Beziehungen vorhanden sind zwischen den Richtungen verschiedener Wachstumsgeschwindigkeit und den Längen der Radienvektoren der elektrischen Potentialoberfläche. Das positivste elektrische Potential oder der größte Radius vektor der elektrischen Potentialoberfläche des Kristalles dürfte mit der Richtung des größten Wachstums desselben zusammenfallen, ebenso die Richtung des negativsten Potentiales mit der Richtung des kleinsten Wachstums. — Die Richtung des größten elektrischen Potentiales im Kristall braucht sich nicht zu decken mit der Richtung der größten elektrischen Leitfähigkeit. Bezeichnen wir die Richtung der geringsten elektrischen Leitfähigkeit als die der größten galvanischen Dichte des Kristalles und analog die Richtung der geringsten Lichtgeschwindigkeit im Kristall als die der größten optischen Dichte, so steht die galvanische Dichte in näherer Beziehung zur optischen Dichte, und die verschiedenen Werte sowohl der einen als der anderen im Kristalle werden zwei analoge Oberflächen ergeben, da beide bivektorielle Eigenschaft besitzen, weil sowohl der Lichtstrahl als auch der elektrische Strom aus einer Wellenbewegung der Aetherteilchen besteht, die anscheinend nur durch

[1]) Diese wird beschrieben durch Radienvektoren, deren Länge die Spannungszahl oder das Potential der zu ihnen senkrechten Schliff-Fläche darstellt.

die größere oder kleinere Bewegungsmöglichkeit des Aethers zwischen den Molekülen im Kristall beeinflußt wird, nicht durch die Polarität der physikalischen Eigenschaften des Moleküles selbst. Denkbar wäre es aber, daß der elektrische Strom und auch der Lichtstrahl durch die verschiedene Reibung, die sie bei ihrer Wellenbewegung auf die verschiedenen Seiten des Moleküles ausüben, dessen Potentialoberfläche verändern, indem andere elektrische Spannungsverteilung eintritt.

Da auch Temperaturveränderung, d. h. Aenderung der Schwingungsgeschwindigkeit der Moleküle, Aenderung der Reibung der Moleküle hervorruft und dadurch vielleicht verändernd auf die elektrische Potentialoberfläche des Moleküles einwirkt, so mag elektrische Potentialverschiebung der Anlaß sein zur Umlagerung der Moleküle in ein anderes Kristallsystem, das für die neue Potentialverteilung am Moleküle ein stabileres Gleichgewicht der Molekülkomplexe gewährt.

Hier haben wir es somit mit vektoriellen Eigenschaften zu tun. So sagt auch H. Bäckström, daß zwischen zwei ungleichwertigen, daher von der Flüssigkeit in verschiedener Weise angegriffenen Flächen eine Potentialdifferenz ensteht, und infolgedessen, sobald die beiden mit physikalisch verschiedenen Flächen in die Flüssigkeit eintauchenden Stücke eines gleichen Minerales leitend verbunden werden, ein elektrischer Strom hervorgerufen wird. Er rechnet daher diese Hydroelektrizität, ebenso die Pyroelektrizität wie die Kohäsion zur ersten Gruppe nach Sohncke's Einteilung der physikalischen Eigenschaften der Kristalle. Diese Art der Einteilung halte ich für nicht so vorteilhaft, Klarheit zu schaffen, als die Scheidung nach vektoriellen und bivektoriellen Eigenschaften, wie sie P. von Groth in seiner „Physikalischen Kristallographie" durchführt. Nach seiner Einteilung gehört die Kohäsion (Spaltbarkeit), ebenso die thermische und elektrische Leitfähigkeit zu den bivektoriellen, die Auflösung, das Wachstum, die Härte und die polare Pyroelektrizität zu den vektoriellen Eigenschaften der Kristalle. Die erwähnte Hydroelektrizität Bäckström's würde damit zu den vektoriellen Eigenschaften zu zählen sein. Als Beispiel führt er Magnetit an[1]). Dieser zeigt nach seinen Versuchen auf verschiedenen Flächen verschiedene Löslichkeit, aber nach allen Richtungen gleich große elektrische Leitfähigkeit. Letztere gehört daher zu den bivektoriellen Ellipsoideigenschaften analog der Optik. Dasselbe ist von der Thermoelektrizität zu sagen[2]). Zwischen {111}

[1]) H. Bäckström, Elektr. und therm. Leitungsvermögen des Eisenglanzes; Oefvers, K. Vet.-Akad. Förh. 1888, 533. Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 424.

[2]) Ebenda S. 553 resp. S. 425.

und {100} des Kobaltins läßt sich bei gleichwertigen Individuen kein thermoelektrischer Strom nach H. Bäckström[1]) erzielen, während, wenigstens vom ähnlichen Pyrit zu schließen, ein hydroelektrischer Strom erzeugt wird.

Hydroelektrische Eigenschaften entsprechen den reibungselektrischen Eigenschaften. Sie sind es, welche den Strom erzeugen durch den verschiedenen Grad der Löslichkeit einer Kristallfläche, der davon abhängt, zu welchen Potentialen oder welchen Atomen auf den Oberflächen der im Kristall parallel orientierten Kristallmoleküle die betreffende Fläche die Berührungsebene bildet. Die elektrische Leitfähigkeit stellt die Transportfähigkeit der durch den Elektrolyten oder die Reibung erzeugten Elektrizität dar.

Die beim elektrolytischen Anfärben[2]) vorhandene Differenz in der Anlaufgeschwindigkeit der verschiedenen Kristallflächen korrespondiert nur, ohne sich völlig zu decken, mit der von H. Bäckström angeführten Löslichkeitsverschiedenheit der verschiedenen Kristallflächen; denn dieselben werden hier als Kathode überhaupt nicht angegriffen, wenigstens zeigten sich die von mir elektrolytisch angefärbten Mineralien nach Entfernen des Anlaufes nie angegriffen. Nur wenn die Kathode aus einem Metalle besteht, kann sie durch Bildung von Amalgam mit dem an ihr ausgeschiedenen Elektrolytmetall angegriffen werden. Doch scheint, nach dem verschieden raschen Anlaufen von positivem und negativem Pyrit zu urteilen, auch die elektrolytische Färbbarkeit eine vektorielle Eigenschaft zu sein. Bei ihr mögen ähnliche Kräfte wie bei Wachstum und Auflösung maßgebend sein, die jeder zu einer bestimmten Richtung im Kristall senkrechten Ebene eine bestimmte Stellung in der elektrolytischen Spannungsreihe anweisen. Denkt man sich die Schnelligkeitswerte des Anfärbens solcher Ebenen in Längeneinheiten auf den Radienvektoren, die senkrecht zu ihnen stehen, von einem Zentrum aus aufgetragen, so bekommt man eine Fläche, die ich als Färbungsfläche bezeichnen will. Dieselbe besitzt bei den von mir untersuchten Kristallen des kubischen Systems scheinbar sechs gleichwertige, analoge Pole, welche den drei zueinander senkrechten vierzähligen, gleichwertigen Symmetrieachsen entsprechen, und acht gleichwertige, den vorigen antiloge Pole, welche den vier dreizähligen Symmetrieachsen entsprechen. Zwischen den analogen und antilogen Polen finden kontinuierliche Uebergänge statt.

[1]) H. Bäckström, l. c.

[2]) Im Gegensatz zu dem Anfärben mittels rein chemischer Reaktion zwischen Mineralfläche und Färbmittel.

Die Färbungsflächen höherer Symmetrie kann man sich entstanden denken aus der Durchdringung von Färbungsflächen niederer Symmetrie, indem man die Summe der aufeinanderfallenden Radienvektoren halbiert und auf letzteren vom Durchdringungszentrum aus aufträgt. Ihre Endpunkte bilden die Färbungsfläche höherer Symmetrie. Diese Vermutung würde gut harmonieren mit folgender Annahme Beckenkamp's. Er sagt[1]): „Die Molekülanordnung der höheren Systeme ist als eine gegenseitige feste Anpassung gleicher Raumgitter an sich niederer Symmetrie und verschiedener Orientierung zu einem Raumgitter höherer Ordnung aufzufassen."

Bisher scheint, wie schon erwähnt, sich die Fläche größter Färbbarkeit am besten mit der Fläche senkrecht zur Richtung der größten Wachstums- resp. der größten Lösungsgeschwindigkeit zu decken und wie die Pyroelektrizität von der Polarität der physikalischen Moleküle abzuhängen. Ich will hier schon einige Beispiele anführen.

Pyrit besitzt hexaedrische Spaltbarkeit. F. Becke[2]) beobachtete, indem er durch Messung vor und nach dem Aetzen feststellte, wie dick die geschwundene Schicht auf den verschiedenen Kristallflächen des Pyrits war, daß entsprechend der Spaltbarkeit die Hexaederfläche den geringsten Massenverlust aufwies. Ich fand, daß sich die Hexaederfläche bedeutend später anfärbt als die Oktaederfläche.

J. F. L. Hausmann erwähnt[3]), daß er Galenitkristalle besitze, an denen {111} natürliche Anlauffarben zeigt, {100} dagegen nicht, und bemerkt dazu, daß anscheinend die Flächen am leichtesten anlaufen, die sich mit den Spaltungsflächen schneiden, „gleich wie ein schiefriges Gestein weniger leicht an der der Schieferung parallelen Oberfläche als an einer solchen verwittert, gegen welche die Schieferung gerichtet ist".

Galenit von Albergia Velha (Portugal) in der Münchener Staatssammlung zeigt auf {111} grauen Beschlag, auf {100} nicht. F. Becke[4]) fand Galenit von Přibram, bei dem sich {100} glatt und glänzend, {111} aber angefressen, matt zeigte, mit einem Schimmer nach den Hexaederflächen.

---

[1]) J. Beckenkamp, Ueber Zwillingsbildung von Kristallmassen und von Molekülen; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **36**, 466.

[2]) F. Becke, Aetzversuche am Pyrit; Tschermak's min.-petrogr. Mitt. **8**, 239—330 (1887).

[3]) Neues Jahrbuch f. Min., Geol. usw. **48**, 328.

[4]) Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 302.

Millerit, der wie Beyrichit, aus dem er sich zu bilden scheint, nach H. Laspeyres' Angaben Spaltbarkeit nach dem das Prisma am Ende begrenzenden Rhomboeder zeigt, färbt sich nach jeder Anfärbemethode sehr schnell auf dem Basisschnitt und den natürlichen Rhomboederflächen an, außerordentlich langsam auf den Prismenflächen. Also kann man J. Beckenkamp[1]) auf seine noch ungelöste Frage, ob Millerit eine kubische Modifikation von NiS sein kann, mit nein antworten.

Beachtung verdient die Angabe von H. Laspeyres, daß Beyrichit sich zuerst auf den Prismenflächen gelb färbt, während der Bruch senkrecht dazu und die Rhomboederflächen lange unverändert bleiben. Vielleicht ist die Spaltbarkeit des Beyrichit in Wirklichkeit schaliger Aufbau. Jedenfalls zeigt der Beyrichit in der Art seines Anlaufens Analogie zur Färbbarkeit des Pyrrhotin, während Millerit sich entgegengesetzt verhält und nur als Pseudomorphose nach Beyrichit des letzteren Spaltbarkeit oder schaligen Aufbau behalten hat.

Es beweist, wie P. von Groth mit Recht dieses sicher vermutet hat. Er sagt[2]): „Es wäre dies das einzige Beispiel einer derartigen kristallographischen Uebereinstimmung zweier polymorpher Modifikationen, und es ist daher eher zu vermuten, daß die Erhaltung der Kristallform und der Spaltbarkeit bei der Umwandlung nur eine scheinbare sei und dem Millerit eine andere, bis jetzt noch unbekannte, Kristallstruktur zukomme." Falls nickelhaltige Pyrrhotine isomorphe Mischungen von FeS und NiS sind, wie J. Beckenkamp vermutet, so erscheint es beachtenswert, daß dieselben heller und nicht gelblicher, sondern gräulicher aussehen als Pyrrhotin, so daß man annehmen müßte, daß in der Mischung eine graue Modifikation des NiS vorhanden ist.

Der Pyrrhotin von Bodenmais wird von Säuren am schnellsten auf den Prismenflächen natürlicher Spaltungsprismen angegriffen, am langsamsten auf der Basis; analog fand ich, daß die Anfärbung am schnellsten auf den Prismenflächen, langsamer auf den Pyramidenflächen und am langsamsten auf der Basis erfolgt.

An einer Stufe von Schneeberg in Tirol in der Lehrsammlung der Universität München sah ich, daß die Prismenflächen der Pyrrhotinkristalle schöne blaue, natürliche Anlauffarben zeigen, während die Basis an keinem der Kristalle gefärbt ist.

[1]) Zeitschr. f. Kr. u. Min. **44**, 239.

[2]) P. von Groth, Chem. Kristallographie, I. Teil (Leipzig 1906), 138.

Es hat somit fast den Anschein, als ob der Pyrrhotin doch auf der Basis die größte Dichte besitzt, und somit der schalige Aufbau nach der Basis eine Spaltbarkeit darstellt, oder die äußerst dünnen Schalen sind eben fein genug, um auf Ebenen senkrecht dazu denselben Effekt bei chemischer Einwirkung zu veranlassen, wie bei wirklicher Spaltbarkeit.

Linneït färbt sich bei allen Anfärbemethoden zuerst auf {100} an und erst bedeutend später auf {111}, während für ihn hexaedrische Spaltbarkeit angegeben wird[1]), die ich freilich an den wenigen mir zu Gebote stehenden Stücken[2]) nicht beobachten konnte. Entweder sind die Flächen schnellster Färbbarkeit nicht identisch mit den Flächen kleinster Kohäsion oder der Linneït muß Spaltbarkeit oder schaligen Aufbau nach {111} besitzen. Man kann letzteres annehmen, da der Linneït Zwillinge nach {111} bildet und vielleicht Gleitflächen nach {111} besitzt. (Siehe weiter unten die ähnlichen Verhältnisse beim Magnetit, Seite 19.) Hierdurch wird die Aehnlichkeit, die auch in bezug auf die chemische Formel zwischen Magnetit und Linneït besteht, mehr ins Licht gerückt.

Perowskit von Magnet Cove (Arkansas) in der Münchener Staatssammlung zeigt auf dem Pseudooktaeder graubraunen Beschlag, auf dem Pseudohexaeder nicht. Er ist spaltbar nach dem Pseudohexaeder.

Künstliche Wismutkristalle der Münchener Staatssammlung zeigen Anlauffarben auf dem Pseudohexaeder, keine Anfärbung auf den Spaltflächen nach dem Pseudooktaeder.

Bornit zeigt bei künstlicher Anfärbung nach den verschiedenen kristallographischen Richtungen gar keinen Unterschied im Farbenverlauf. Bei seiner ikositetraedrischen Kristallform zeigen seine Wachstumsgeschwindigkeiten nach den verschiedenen Richtungen so geringe Differenzen, daß die Färbungsfläche nur wenig von einer Kugeloberfläche abweichen würde, wenn meine Annahme richtig ist, daß größte Wachstumsrichtung und Richtung größter Färbbarkeit korrespondieren.

Ein Aggregat von Bornitkristallen von Redruth (Cornwall) der Lehrsammlung der Universität München zeigt ringsum absolut gleichmäßig grünlichblauen Anlauf, ohne Farbenwandlung bei Betrachtung aus verschiedener Richtung. Die Färbungsfläche stellt bei Bornit demnach eine fast vollkommene Kugeloberfläche dar.

[1]) Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie. K. Hintze, Handbuch der Mineralogie.

[2]) Von der Grube Viktoria bei Müsen.

An Hyalosideritkristallen aus dem Limburgit von Sasbach im Kaiserstuhl der Lehrsammlung der Universität München fand ich gleichmäßige, kräftigblaue, natürliche Anlauffarbe auf {021}. In der Richtung senkrecht zur gedachten Basis betrachtet, scheinen sie von rostbraunem Belag bedeckt, also am stärksten angelaufen. Auf {110} sind sie bedeutend weniger angelaufen und auf {010} zeigen sie nur zartgelbe Interferenz. Die Spaltbarkeit geht parallel {010}. Die Färbungsfläche des Hyalosiderits wäre demnach wahrscheinlich ein dreiachsiges Ellipsoid mit der kleinsten Achse senkrecht zu {010}, mit der größten Achse senkrecht zu {001} und mit der mittleren Achse senkrecht zu {100}.

An einigen sehr schön gleichmäßig bräunlichrot angelaufenen Hämatitstufen von Elba der Münchener Staatssammlung bemerkte ich, daß alle Kristalle auf der Basis keine Anlauffarben zeigen, während die anderen Flächen gleichmäßig natürlich angefärbt sind. An Kristallstufen, die bereits zu stark angelaufen oder sehr ungleichmäßig, d. h. in Regenbogenart gefärbt, erscheinen, ist natürlich dieser Unterschied nie zu bemerken. Hämatit zeigt schalige Absonderung nach der Basis.

An den Smaltinkristallen einer Stufe von Schneeberg in Sachsen der Lehrsammlung der Universität München, und mehreren Stufen der Staatssammlung bemerkte ich, daß {100} stets natürlichen mattgrauen Beschlag zeigt, {111} dagegen nicht. Letztere Flächen erscheinen überall frisch glänzend.

Darnach hat Smaltin dem Linneït ähnliche Anfärbverhältnisse und andere als Pyrit, der die größte Färbbarkeit gerade nach {111} zeigt. (Siehe weiter unten Seite 64). Pyrit und Smaltin dürften somit nicht isomorph sein, wenn sie auch äußerlich ähnliche Form zeigen, und beide in elektropositiven und elektronegativen Formen auftreten. Letzteres kann noch kein Beweis der Isomorphie sein, da der hexakisoktaedrische Galenit auch in diesen beiden Formen vorkommt. (Siehe Seite 22).

An Augiten aus dem Limburgit von Sasbach am Kaiserstuhl der Lehrsammlung der Universität München konnte ich vielfach blaue Anlauffarbe auf {110} bemerken, während die übrigen Flächen schwarz waren. Augit zeigt bekanntlich Teilbarkeit nach {100} und {100}, also parallel der Zwillingsbildung mit Gleitflächencharakter. Auch {010} zeigt starken Glanz, als sei es von einer Haut überzogen, die aber farblos dunkel ist, vielleicht als höheres Stadium des Anlaufes, das keine Interferenz mehr zeigt.

Eine sehr dunkle Sphaleritstufe von Kapnik, Komitat Szatmár in Ungarn, der Münchener Staatssammlung zeigt auf den Tetraederflächen blauen Anlauf, auf den übrigen Flächen mehr braunrötlichen Anlauf. Die Spaltbarkeit verläuft bekanntlich parallel dem Rhombendodekaeder.

G. Tschermak[1]) sagt: „An manchen Stufen von Bleiglanz erscheinen die Würfelflächen mit einem blauen, die Oktaederflächen mit einem gelben Ueberzuge versehen. Dies zeigt eine verschiedenartige oder auswählende Einwirkung der verschiedenen Kristallflächen auf die in der Umgebung vorhandenen gelösten Stoffe an." Die letztere Vermutung G. Tschermak's ist wahrscheinlich nicht ganz richtig, sondern der gelbe Ueberzug der Oktaederflächen des Galenit stellt nur ein weiter fortgeschrittenes Stadium des Anlaufens dar, da nach den von J. F. L. Hausmann erwähnten Galenitkristallen und den von mir erwähnten der Münchener Sammlung zu schließen, sich derselbe auf {111} rascher anfärbt als auf {100}.

Daß die Interferenzschicht auf der Fläche senkrecht zum größten Wachstum des Minerales am schnellsten sich verdickt, ist vielleicht so zu erklären, daß das neue Mineral der Schicht aus parallel orientierten Individuen, also aus einem Individuum besteht, dessen größte Wachstumsrichtung parallel der des darunter befindlichen Minerals ist. Analog ist die kleinste Wachstumsrichtung des Anlaufes auf derjenigen Kristallfläche, die senkrecht zur kleinsten Wachstumsrichtung des Minerales steht, mit der letzteren parallel. Bestände die Schicht aus verschieden orientierten Individuen eines optisch anisotropen Körpers, so könnte die Interferenzfarbe keine einheitliche sein, es sei denn, daß die Individuen in Gestalt von verschieden orientierten Molekülen eine amorphe Masse bilden, was kaum anzunehmen ist, da die elektromotorische Richtkraft fehlen müßte, die doch gerade die Veranlassung zur Bildung einer Schicht von absolut gleichmäßiger Dicke zu sein scheint und die bisher bei allen makroskopischen Ausscheidungen an der Kathode in Form parallel orientierter Kristallindividuen beobachtet wurde. – Daß die Interferenzschichten auf verschiedenen Flächen des Kristalles eine einheitlich kristallographisch verschiedene, d. h. durch ein einziges, verschieden orientiertes Individuum gebildete Oberfläche besitzen, geht daraus hervor, daß dieselben durch ein chemisches Reagens mit ganz verschiedener aber auch einheitlicher Schnelligkeit verdickt oder abgeschwächt werden, so daß die Farbenunterschiede der Flächen noch größere werden als vorher. Hier könnte man nun auch

[1]) G. Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie.

einwenden, daß diese erneute Differenziation im Anfärben eben wieder durch hydroelektrischen Einfluß hervorgerufen wird, d. h. durch den Spannungsunterschied der unter der Anlaufschicht befindlichen verschiedenen Kristallflächen und dadurch bedingte, verschieden schnelle Anhäufung neuer, ev. auch amorpher Masse. Ich glaube aber nicht, daß hierdurch allein so große Unterschiede möglich wären, da diese Spannungsdifferenz eine viel zu geringe ist. Außerdem wird hier die Anlaufschicht, nicht der Kristall angegriffen und würde dadurch gerade auch bewiesen, daß diese Schicht auf verschiedener Fläche auch verschiedene Orientierung zeigt.

Der Umstand, daß man auf Tetraedrit Ueberzüge von parallel orientierten Chalkopyritindividuen findet, die ursprünglich auch eine Anlauffarbe gebildet haben mögen, scheint meine Annahme zu bestärken. In der Münchener Staatssammlung finden sich schöne solche Tetraedritstufen von Clausthal im Harz und von Herodsfoot bei Liskeard (Cornwall). Bei letzterer Stufe ist der Chalkopyrit wieder mit blauen und roten Anlauffarben bedeckt, so daß die einzelnen Tetraedritflächen je nach der Richtung, in der man sie spielen läßt, gelben, braunroten und blauen Moiréglanz zeigen. Daß es sich um Chalkopyrit handelt, sieht man daran, daß an den Stellen, wo sich verwitternder Pyrit befindet, rings in größerem Umkreis der Anlauf durch freie Schwefelsäure wieder vollständig weggeätzt wurde und die frische Chalkopyritfarbe zutage tritt.

F. Zirkel erwähnt auch Tetraedritkristalle von Clausthal und Wolfach mit feindrusigem Ueberzug von Chalkopyrit[1]) und sagt: „Bei den regelmäßigen Verwachsungen dieser beiden Mineralien sind entweder beide aneinander oder aufeinander gewachsen, und zwar so, daß die Hauptachse des Chalkopyrits mit einer Achse des Tetraedrits zusammenfällt oder mit ihr parallel geht.“[2])

M. L. Frankenheim[3]) äußert sich wie folgt: „Auch die Anflüge, welche man so oft auf der Oberfläche von Kristallen sieht, würden sich vielleicht größtenteils als regelmäßige Verwachsungen zeigen.“

Diese Art der Verwachsung, die also anscheinend dadurch veranlaßt wird, daß sich die Achsen der elektrischen Potentialoberflächen

[1]) A. Sadebeck, Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **24**. Klein, Jahrbuch für Mineralogie 1871.

[2]) F. Zirkel, Elemente der Mineralogie.

[3]) M. L. Frankenheim, Die Lehre von der Kohäsion (Breslau 1835), 355.

der aufwachsenden Moleküle parallel den entsprechenden Potentialachsen des Wirtes zu stellen suchen, lenkt unsere Aufmerksamkeit aufs neue anderen längst bekannten Beispielen zu, bei denen auch die Richtungen des größten Wachstums an den verwachsenen Individuen verschiedener Substanz das Streben zeigen, sich parallel zu stellen. Oberflächenspannungen, welche bei der Kristallisation mitwirken, können natürlich modifizierend wirken. Ein Beispiel hierfür ist die Beobachtung Bücking's [1]), daß die Fläche von {111} eines halb in Hämatit eingewachsenen Magnetitkristalles mit {111} des ersteren einspiegelte, und die drei Kanten von {111} des Magnetit mit den Diagonalen des idealen Hexagons der Hämatitbasis parallel liefen. Hämatit zeigt bekanntlich nach {111} schalige Absonderung. Magnetit zeigt schalige Absonderung nach {111}, die wohl zugleich Gleitflächen darstellen, da {111} auch die Zwillingsebene ist. Weil nach H. Bäckström [2]) verschiedenartige Flächen des Magnetits verschieden rasch vom Lösungsmittel angegriffen werden, wodurch ja, wie erwähnt, elektrischer Strom entsteht, so dürfte {111} die am schwersten lösliche Fläche und damit auch die elektronegativste und am schwersten färbbare sein. (Siehe Linneït, Seite 15).

Dieser Fall beweist, nebenbei bemerkt, wie zweckmäßig die Annahme der Rhomboederkanten als Achsenkreuz für das trigonale System ist, indem es uns hier recht klar die Beziehung von Rhomboeder zum Hexaeder vor Augen stellt. Auch beim obenangeführten Beispiel des Wismuts zeigt sich das deutlich.

Eine ausführliche Beschreibung dieser gesetzmäßigen Verwachsung mit einer großen Anzahl alter und neuer Beispiele hierfür und vielen Figuren gibt W. F. Wallerant in seiner Arbeit „Sur les groupements de cristaux d'espèces différentes“ [3]).

Eingehende Untersuchungen über die Ursachen regelmäßiger Verwachsungen hat Th. V. Barker (Oxford) angestellt [4]).

Diese Beispiele von Verwachsung verschiedener Mineralien sollen nur als Beweis dienen, daß die elektrische Potentialoberfläche des Wirtes orientierende Kraft auf den Parasiten ausübt. Solche orientiert verwachsene Kristalle können sich in gleicher Weise auf den Flächen

[1]) Zeitschr. f. Kr. u. Min. **1**, 562, und **2**, 423.

[2]) H. Bäckström, Elektr. u. therm. Leitungsverm. d. Eisenglanzes; Oefvers, K. Vet.-Akad. Förh. 1888, 533. Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 424.

[3]) Bulletin d. l. soc. minéralogique d. F. t. **25**, 180 (1902).

[4]) Zeitschr. f. Kr. u. Min. **45**, 1 – 59.

größter und kleinster Löslichkeit ansiedeln und ist nicht etwa die Fläche, auf der die wenigsten Kristalle aufgewachsen sind, diejenige der geringsten Färbbarkeit.

Nach diesen Betrachtungen dürfte J. F. L. Hausmann [1]) sich nicht richtig ausdrücken, wenn er sagt, daß die Art der Anlauffarbe nur von der Dicke des Ueberzugs, nicht von seiner chemischen Natur abhängt. Denn die von der chemischen Natur abhängende physikalische Eigenschaft eines Körpers äußert sich bei verschiedener farbenerzeugender Hautsubstanz in verschiedener Wachstumsgeschwindigkeit in gleicher und verschiedener Richtung und in verschiedener Lichtbrechungsfähigkeit und Absorptionsfähigkeit in gleicher und verschiedener Richtung. Von diesen physikalischen Eigenschaften hängt aber die Schnelligkeit und auch der Charakter des Farbenverlaufs beim Anfärben ab. Zu gleicher Zeit hängt der Charakter der Anlauffarbe auch von der Farbe und dem mehr oder minder großen Metallglanz des unter dem Häutchen befindlichen ursprünglichen Minerals ab. E. Brücke [2]) sagt: „Die Metalle haben in chromatischer Beziehung eine Eigenschaft, die ihnen allen gemeinsam ist; nämlich die, daß sie nicht wie Pigmente zweierlei Licht zurückwerfen, oberflächliches und tiefes, von dem uns das letztere die spezifische Farbe des Pigmentes erzeugt. Alles Licht, welches die Metalle zurückwerfen, ist, wenn auch nicht im allereigentlichsten Sinne, in welchem wir dieses Wort gewöhnlich gebrauchen, oberflächliches. Daher ist auch der Glanz der farbigen Metalle farbig. Diese Identität der Farbe des Glanzes mit der Farbe des Metalles ist es, welche nebst noch zwei anderen Eigenschaften das Spezifische des Metallglanzes bedingt. Diese beiden anderen Eigenschaften der Metalle sind die Undurchsichtigkeit und die starke Lichtreflexion. Es läßt sich nachweisen, daß wir jedem Körper, der diese drei Eigenschaften vereinigt, Metallglanz zuschreiben, selbst wenn wir sehr wohl wissen, daß an ihm nichts Metallisches ist.“ — Ein Beispiel sind manche Vogelfedern, die metallischen Glanz in allen Farben zeigen.

Den ähnlichen Anblick gewähren Erze mit Anlauffarben. Zur Oberflächenfarbe des Erzes tritt noch die Anlauffarbe als scheinbare Oberflächenfarbe, mit der ersten eine Mischung erzeugend, und mit ihnen fällt fast vollkommen zusammen die äußerst geringe Tiefenfarbe des Minerals, so daß die Interferenzfarben der Erze, namentlich unter Wasser betrachtet, Metallglanz zeigen.

[1]) Neues Jahrbuch f. Min., Geol. usw. 1848, 326.

[2]) E. Brücke, Ueber den Metallglanz. Wiener Akad. Sitz.-B. **53**, II. Abt.

J. F. L. Hausmann erwähnt übrigens selbst einen Vorgang, der, meine ich, allein schon dafür spricht, daß die Art der Anlauffarbe nicht nur von der Dicke der Anlaufschicht, sondern auch von ihrer chemischen und damit physikalischen Natur abhängt. Er sagt: „Bei Körpern, deren obere Fläche in gewöhnlichem Zustande metallisch glänzend ist, pflegen auch die angelaufenen Farben mit dieser Art des Glanzes zu erscheinen. Zuweilen zeigt sich aber in Verbindung mit den Anlauffarben ein Glanz, welcher der unveränderten Oberfläche nicht eigen ist. Es können z. B. Körper, welche ursprünglich Glasglanz besitzen, durch das Anlaufen ausgezeichneten Metallglanz annehmen. Daß auch der Glanz um so lebhafter zu sein pflegt, je größer die Glätte der Flächen ist, welche das Licht zurückwerfen, versteht sich von selbst." — Der Fall, den hier J. F. L. Hausmann zitiert, ist natürlich dadurch hervorgerufen, daß die das Mineral überziehende Haut selbst ein metallischer Körper ist, dessen Natur schon bei dünnsten Schichten sich geltend macht. Er unterscheidet sich also durch seine physikalischen und somit durch seine chemischen Eigenschaften von anderen Mineralüberzügen, wenn man von einer zufällig allotropen Modifikation absieht. Denn auch isomere Verbindungen sind doch als chemisch verschieden zu betrachten.

Auffallend ist nun, wie schon erwähnt, daß positiver und negativer Pyrit, bekanntlich so bezeichnet wegen ihrer thermoelektrischen Potentialdifferenz, sich bedeutend verschieden schnell färben, so daß man im elektrolytischen Anfärbeverfahren ein äußerst bequemes Mittel hat, Verwachsungen von positivem und negativem Pyrit festzustellen. Vielleicht kommt Licht in dieses Problem durch Anfärbeversuche an Kobaltin und Galenit, der auch thermoelektrisch positiv und negativ existieren soll, nach J. Stephan[1]), Schrauf und Dana[2]), und am Smaltin und Chloanthit, die ebenfalls in thermoelektrisch positiver und negativer Form von P. von Groth[3]) nachgewiesen wurden.

Da nach Schrauf und Dana positiver Pyrit die Dichte 4,866, 4,941. 4,992, negativer Pyrit die Dichte 5,019, 5,020 aufweist, könnte man vermuten, daß die Dichte des Minerals oder der betreffenden Mineralfläche von Einfluß auf das Anfärben sein mag. Doch dürfte der Dichteunterschied ein zu geringer sein, um allein

[1]) Pogg. Ann. **124**, 632 (1865).
[2]) Sitzungsbericht d. Wiener Akad. d. Wissensch. **69**, 148 (1874).
[3]) Pogg. Ann. **152**, 249 (1874).

so bedeutenden Unterschied in der Färbgeschwindigkeit hervorbringen zu können. Trotzdem scheint aber ein Unterschied in der Löslichkeit unter besonderen Umständen sich bemerkbar zu machen. G. Rose[1]) erwähnt einen Zwilling von Brosso aus positivem und negativem Pyrit, bei dem die positiven Oktaederflächen voller kleiner Eindrücke sind, die in der Richtung der Hexaederflächen prächtig schillern, die negativen Oktaederflächen dagegen ohne Eindrücke sind. Hexaederflächen sind alle glatt und glänzend. Er illustriert dieses Beispiel auf einer Figurentafel.

Ich fand auch, daß bei allen Kiesen auf angeschliffenen Flächen schneller Färbung eintritt als auf natürlichen Kristall- und Bruchflächen. Dies mag seinen Grund darin haben, daß infolge der großen Wärme, welche infolge des Schleifens in der äußersten Schicht entsteht, durch chemische Veränderung derselben, als z. B. durch Entweichen von Schwefel, eine Auflockerung derselben stattfindet.

Auch J. F. L. Hausmann[2]) meint, daß die verschiedenen Dichteverhältnisse daran schuld sein mögen, daß Markasit häufiger als Pyrit mit Anlauffarben gefunden wird. Ich bemerkte beim künstlichen Anfärbeverfahren, daß diese Methode am besten den Markasit vom Pyrit zu unterscheiden gestattet.

Die Wirkung des Anfärbeverfahrens würde recht gut übereinstimmen mit der Ansicht J. Beckenkamp's über die Kristallstruktur. Seine Theorie gibt die bis jetzt beste Erklärung für den Bau der positiven und negativen Pyrite, die keine Analoga zu den rechten und linken Quarzen geben können und sich überhaupt nicht mit den fünf Symmetrieklassen des kubischen Systems erklären lassen[3]).

Daß man es nicht bei den Pyritarten nur mit positivem Pentagondodekaeder {210} und negativem Pentagondodekaeder {120} zu tun hat, zeigt das gleiche Verhalten des Galenits, der hexakisoktaedrisch kristallisiert und doch in elektropositiver und elektronegativer Form auftritt. Außerdem dürften die enantiomorphen Formen sich nur dadurch unterscheiden, daß in den einander entsprechenden Flächen die Richtungen physikalischer Phänomene entgegengesetzt sind und einer rechten eine linke Form entspricht. Dem widersprechen vollkommen die Resultate des Anfärbeverfahrens, die zeigen, daß sich die eine Form rascher als die andere färbt, und außerdem ist ein Gegensatz

[1]) Pogg. Ann. **142**, 29 (1871).

[2]) Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1848, 332.

[3]) J. Beckenkamp, Ueber Zwillingsbildung von Kristallmassen und von Molekülen; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **36**, 508—509.

zwischen rechtem und linkem Kristall im kubischen System nur in der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen und der pentagonikositetraedrischen Klasse möglich, wenigstens nach den Sohncke'schen Strukturtheorien.

J. Beckenkamp sagt nun: „Es müssen regelmäßige Punktsysteme möglich sein, welche keiner möglichen Kristallstruktur entsprechen, und vielleicht auch Kristallstrukturen, deren Eigenschaften durch kein regelmäßiges Punktsystem darstellbar sind. Die möglichen Kristallstrukturen sind die möglichen Gleichgewichtslagen von Molekeln, welche nach verschiedenen Richtungen verschiedene Wirkung ausüben." [1] „Auf die Kristallstruktur sind die bei der Kristallbildung jedenfalls auftretenden elektrischen Verteilungen von Einfluß." [2]

Er nimmt an, daß ein Kristall aus Molekulargruppen besteht, die er physikalische Moleküle nennt, denen er einen magnetischen (oder elektrischen) Nord- und einen ebensolchen Südpol zuschreibt.

„Je nachdem infolge einer Verschiedenheit der äußeren Bedingungen während der Kristallisation die überwiegend magnetischen Südpole oder die überwiegend magnetischen Nordpole genau senkrecht zu der für die Gruppe typischen Fläche gerichtet werden, sind bei den regulären Körpern, mögen dieselben der holoedrischen oder einer meroedrischen Klasse angehören, zwei physikalisch und geometrisch verschiedene Modifikationen möglich." [3]

„Die beiden Gruppen unterscheiden sich aber nicht bezüglich der Anordnung der Schwerpunkte der Moleküle; es muß daher die Art der Verwachsung der entsprechenden Masse der Zwillingsverwachsung von rechten und linken Quarzmassen entsprechen, da das Raumgitter in beiden Fällen ein homogenes ist." [4]

Daß die Vermutung M. J. Curie's betreffs Verwachsung positiver und negativer Kristalle abwechselnd in parallelen Schichten nicht richtig zu sein scheint, darüber weiter unten bei Besprechung der Pyritanfärbung[5]). Auch ist nach meinen Resultaten die Art der Streifung auf den Pentagondodekaederflächen nicht entscheidend für die positive und negative Form des Pyrits.

[1]) Ebenda S. 469.

[2]) J. Beckenkamp, Mineralien der Aragonitgruppe; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **14**, 385.

[3]) J. Beckenkamp, Ueber Zwillingsbildung von Kristallmassen und von Molekülen; Zeitschr. f. Kr. u. Min. **36**, 509.

[4]) J. Beckenkamp, l. c.

[5]) Siehe Seite 49 ff.

Von Einfluß, allerdings wohl meist nur sehr geringem, auf die Verschiedenheit der Interferenz auf den verschiedenen Flächen der Mineralien ist auch die verschiedene Brechbarkeit der Anlaufschicht auf den verschiedenen Flächen, falls diese aus je einem verschieden orientierten optisch anisotropen Individuum besteht.

Das von kristallographisch verschiedenen Flächen desselben Minerals Gesagte gilt auch für den Anlauf zweier verschiedener Mineralien.

Die Vermutung, daß mit Hilfe von Anlauffarben eine Unterscheidung der Mineralien möglich sei, indem sie sich verschieden rasch anfärben, und folglich zu gleicher Zeit ein verschiedenes Farbenstadium zeigen, hatte mich dazu angeregt, Anfärbeversuche zu machen, die ja auch über Erwarten gut gelangen. Die Berechtigung dieser Vermutung zeigten schon Versuche J. F. L. Hausmann's. Er schreibt[1]): „Bei einer Erhitzung," welche bei Buntkupfererz die ursprüngliche Mittelfarbe zwischen Kupferrot und Tombakbraun in eine violette Färbung verwandelt, wird am Kupferkies noch gar keine Farbenveränderung wahrgenommen; und wenn an dem ersten das Violett sich bereits in ein Stahlblau umgewandelt hat, ist bei dem letzten vielleicht erst die goldgelbe Farbe erschienen."

Bei verschiedenen Mineralien wäre die Annahme naheliegend, daß auf denselben sich Schichten verschiedener Substanz bilden, die durch verschiedene Wachstumsschnelligkeit und verschiedene optische Dichte verschiedene Interferenz hervorbringen.

Dies ist aber nur dann denkbar, wenn das Anfärben ohne Strom erfolgt und hierbei zur Anlaufbildung das Mineral angefressen wird. Das tritt aber nicht ein, wenn alle Mineralien auf elektrolytischem Wege in dem gleichen Elektrolyten behandelt worden sind, da bei Ausscheidungen an der Kathode, um die es sich hier handelt, die letztere nicht angegriffen wird.

Auch verursacht ein nach dem elektrolytischen Anfärben benütztes zweites Reagens gleichmäßigen Farbenverlauf nach rückwärts und vorwärts über alle zugleich behandelten verschiedenen Mineralien mit den gleichen Differenzen wie beim Anfärben, was bei ungleichen Substanzen nicht der Fall sein würde, es sei denn, daß sie zufällig in derselben Weise auf das neue Mittel reaktionsfähig wären.

Um den Winkel zu messen, den die Richtungen verschiedener Färbbarkeit an einem Mineral miteinander bilden, läßt man am Goniometer paralleles Licht auf das gefärbte Mineral fallen, stellt die Schnitt-

[1]) Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1848, 334.

linie der Spiegelungsebenen je zweier Farbkontraste vertikal, stellt das Mineral durch Drehen des Objekttisches so ein, daß im Okular die eine Farbe am intensivsten auftritt, liest ab, stellt ebenso die andere Farbe ein und liest wieder ab. Falls eine ganze Zone existiert, wird diese natürlich vollständig gemessen. Dann stellt man eine neue Farbenachse ein, bis alle Richtungen in ihrer Lage zueinander festgelegt sind durch Messungen. Auf diese Weise kann man ein Individuum ohne Kristallflächen und ohne Spaltungsebenen kristallographisch orientieren und, falls seine Zusammensetzung unbekannt ist, eventuell identifizieren.

Zur Untersuchung einer Erzstufe schleift man diese, natürlich in nicht zu großem Stück, falls es sich um mikroskopische Betrachtung handelt, auf beiden Seiten ungefähr nach Augenmaß planparallel an, und zwar zuletzt mit geschlämmtem Korundmehl zu polieren. Gerade der Bruch, d. h. die für einzelne Mineralien so charakteristischen Abreißfiguren bewirken, daß sich die Erze durch diese allein schon und durch die bei nicht zu feinem Schliff deutlichen Gräben zwischen den Individuen bisweilen gut voneinander abheben. Recht augenfällig wird dies besonders nach dem Anfärben, da durch die Kombination von Bruchcharakter und Farbe noch wesentlich bessere Detaillierung erfolgt. Da sich die meisten Mineralien nach verschiedener kristallographischer Richtung verschieden schnell anfärben, so zeigen sie, in verschiedener Richtung betrachtet, durch Reflexion von den jeweils zum Einfallslot senkrechten Flächenteilchen des Bruches eine verschiedene Farbe.

Beim Drehen des Objekttisches am Mikroskop kann man durch den korrespondierenden Farbenwechsel gleicher Mineralien feststellen, ob man es mit gleichen, nur verschieden orientierten Individuen der Erzstufe oder des Gesteins zu tun hat. Bei zu feinem Schliffe treten diese verschiedenen Farben zu einer Mischfarbe zusammen, die die optische Analyse erschwert, schon deswegen, weil man starke Vergrößerungen gern vermeidet, namentlich bei auffallendem Lichte, da das Gesichtsfeld zu klein und zu dunkel wird, und man keinen so günstigen Einfallswinkel für das auffallende Licht erzielen kann. Da das Objektiv zu nahe an das Objekt gerückt wird, macht sich fast parallele Inzidenz des Lichtes nötig, so daß alle Vertiefungen des Präparates im Schatten liegen und viel Licht direkt ins Objektiv gelangt, auf diese Weise durch Reflexion in den Linsensystemen Lichtschleier hervorrufend. Man ist dann auf den Vertikalilluminator angewiesen, der freilich starke Vergrößerung zuläßt und in manchen

Fällen zur Feststellung allerfeinster Verunreinigungen sich bewähren wird, aber infolge Vermissenlassens der feinen Schattenwirkungen schräger Lichtinzidenz im allgemeinen ein weniger charakteristisches, flacheres Bild erzeugen wird. Beim Spiegelnlassen paralleler Bruchflächenteilchen gleicher Farbe durch Drehung des Objekttisches kann man auch die Grenze direkt aneinander gelagerter, nur verschieden orientierter Individuen gleicher Substanz und ev. auch Zwillinge feststellen.

Den fertigen Schliff legt man auf eine Glasscheibe, befeuchtet ihn und deckt, um rasche Verdunstung des Wassers zu verhüten, eine Glasscheibe darauf (bei kleinen Proben ein Deckgläschen). Ein mit Flüssigkeit überdeckter Schliff läßt alle feinen Farbenunterschiede viel reiner und leuchtender zur Geltung kommen als ein trockener.

Man durchforscht stets zunächst den ungefärbten Schliff genau und skizziert am besten alles, was sich schon jetzt in seiner Farbe auch beim Drehen des Objekttisches abhebt. Ebenso betrachtet man das Objekt von Zeit zu Zeit bei den verschiedenen Stadien des Anfärbens, aber stets in befeuchtetem Zustande nach gründlicher Abspülung. Hat man den vorteilhaftesten Grad der Färbung erreicht, so bedeckt man den Schliff mit irgendeinem hell durchsichtigen Oel, etwa Zedernöl und einer Glasscheibe. Sind nachfolgende weitere Behandlungen nicht mehr in Frage kommend, und soll er bewahrt bleiben, so übergießt man ihn mit Kanadabalsam und legt eine Glasscheibe darauf. Auf solche Weise lassen sich auch größere Handstücke anfärben und präparieren für makroskopische Betrachtungen oder solche mit der Lupe, um über die Verteilung der verschiedenen Erze in einem Gange Aufschluß zu bekommen. Finden sich in einem Gestein akzessorische Erzpartikelchen, so schleift man das für einen Dünnschliff bestimmte Stück auf beiden Seiten ungefähr planparallel so lange an, bis man auf einer Seite günstige Erzpartien angetroffen hat, macht nun, wie oben, erst am ungefärbten, dann am angefärbten Stück seine Beobachtungen. — Soll eine günstige Anfärbung dem späteren Dünnschliff erhalten bleiben, so klebt man die betreffende gefärbte Seite mit Kanadabalsam auf den Objektträger und schleift, wie üblich, auf der anderen Seite bis zur gewünschten Dicke des Dünnschliffes, der dann mit Kanadabalsam und Deckgläschen bedeckt wird. Auf der Deckglasseite bietet sich dann das unangefärbte, und auf der Rückseite das angefärbte Erz zur Betrachtung dar.

Für die Beleuchtung benutzt man bei schwacher Vergrößerung an hellen Tagen das Tageslicht, aber nur zerstreutes, und zwar so,

daß vom Scheine des blauen Himmels nichts aufs Präparat fallen kann, da das oft Farbenstörungen an stark reflektierenden Flächen hervorruft, die dadurch in kleinen Partien erscheinen, als seien sie blau angefärbt. Auch muß die Fassung des Objektives unbedingt schwarz sein, da z. B. eine Messingfassung auf glänzenden Mineralflächenteilchen sich oft so spiegelt, daß man es beim Drehen des Objekttisches für in bestimmter Richtung speisgelb schillernd hält. Die Wirkung des Tageslichtes kann man noch wesentlich verstärken, wenn man mit einer weißen Fläche, etwa einem Stück weißen Papiers, das man in geeigneter Stellung dicht in die Nähe des Objektes bringt, noch mehr zerstreutes Licht darauf wirft. Ist das Tageslicht schlecht, oder will man etwas stärkere Vergrößerung benutzen, so hängt man eine, möglichst weißes Licht erzeugende, elektrische Metallfaden- oder Nernstlampe von ca. 50 Kerzen Stärke mit Mattglasbirne dicht an den Objekttisch, so daß das Licht unter einem Winkel von ungefähr 30 bis 50° auf den Schliff fällt. Damit kein Licht direkt in das Objektiv gelangen kann, hält man den Finger nach der Lampenseite zu dicht an den Rand des Objektivs, so daß dieses selbst im Schatten bleibt, oder man bringt am Objektivring einen kleinen schwarzen Lichtschirm an, der eben die Objektivlinse überschattet und nicht ins Gesichtsfeld hineinragt[1]).

Ich komme nun auf die Anfärbeverfahren selbst zu sprechen und will mit dem nicht elektrolytischen beginnen.

Man kann zunächst einfach durch Lösungsmittel, die nur auf wenige Erze merklich einwirken, das eine oder andere Mineral kenntlich machen. Als solches kommt in Frage: Kalte konzentrierte Salzsäure. In ihr lösen sich von den in dieser Arbeit berücksichtigten Mineralien: Bornit, Pyrrhotin, Pentlandit und Barnhardtit. Die letzten drei hiervon zeigen dabei keine wesentliche Veränderung im Aussehen. Nur Bornit wird sofort mattschwarz. Deshalb ist konzentrierte Salzsäure ein gutes Erkennungszeichen für Bornit, der sich übrigens, wie bekannt ist, auch darin vollkommen von den übrigen allen unterscheidet, daß seine, frisch angeschliffen, kupferrötlich-tombakbraune Farbe in normaler Luft bereits innerhalb 24 Stunden violett wird, in feuchterer Luft noch schneller.

[1]) Für starke Vergrößerung ist zu empfehlen von Carl Zeiss Objektiv B oder C mit Kompensationsokular 12 bei größter Tubuslänge.

In konzentrierter Zyankalilösung lösen sich nur Bornit und Barnhardtit. Von diesen auch nur Bornit unter Farbenänderung, indem er sofort schwarz wird[1]).

Als unwesentlich erwähne ich noch folgende von J. Lemberg angeführten, von mir nicht nachgeprüften Reaktionen.

Kochen mit Na_2S_2 in drei Teilen H_2O macht Schliffe von Pyrrhotin in 1 1/2—3 Minuten matt schwarzbraun. Dies Verfahren gibt er an als geeignet zur Erkennung eingeschlossenen Pyrites und Chalkopyrites[2]).

Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird Chalkopyrit stark dunkel und matt, wobei unveränderte Kiese, wie Pyrit, sehr deutlich hervortreten[3]).

Mit kaltgesättigter $HgCl_2$-Lösung und etwas HCl bei 50° C 1 1/2—3 Minuten behandelt, wird Pyrrhotin schwarz. Pyrit und Chalkopyrit nur etwas dunkler[4]).

Es folgen nun Färbemittel, die sich betätigen durch Auslösung einer chemischen Reaktion. Unter diesen gibt es auch feste Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion hervorrufen.

Ich fand, daß metallisches Kupfer bei Pyrit eine Schwarzfärbung hervorruft. Inwieweit das Kupfer auch auf die übrigen Kiese wirkt, habe ich nicht festgestellt, da dies Verfahren wohl nur selten Anwendung finden dürfte, gibt es doch für alle gewöhnlichen Fälle viel einfachere Mittel des Anfärbens. Ich nahm ein Stück Pyrit zwischen die Zinkkluppe und hielt es so lange in Kupfervitriollösung, bis es über und über mit Kupfer bedeckt war. Nachdem es abgespült und in diesem Zustand wochenlang an der Luft gelegen hatte, löste ich das Kupfer ab durch starkes Kochen in Ammoniak und kräftiges Abreiben hinterher. Der Pyrit war tief schwarz geworden mit glänzender Oberfläche. — Vielleicht kann man dieses Verfahren anwenden, um in goldhaltigem Pyrit das Gold sichtbar zu machen, falls es als mechanische Beimengung sich darin findet. Bisher läßt es sich nur in Pyrit erkennen, der zu Limonit umgewandelt ist. Vorteilhafter

[1]) J. Lemberg, Zur mikrochem. Untersuchung einiger Mineralien; Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **46**, 797 (1894).

[2]) J. Lemberg, Zur mikrochem. Unters. einiger Minerale aus der Gruppe der Lamprite (Kiese, Glanze, Blenden); Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **52**, 488—496 (1900).

[3]) Ebenda S. 493.

[4]) J. Lemberg, unter demselben Titel ebenda **46**, 788 (1894).

dürfte aber auch für diesen Zweck das von mir weiter unten angegebene elektrolytische Färbeverfahren sein.

Wahrscheinlich handelt es sich um denselben Vorgang, den J. Strüver[1]) erwähnt. Nach ihm wird Silber von Markasit und ebenso von Pyrrhotin nach wenigen Stunden, Kupfer in einigen Tagen schwarz gefärbt. Pyrit wirkt langsamer. Andere Monosulfide üben keine Wirkung aus. Darüber, ob hierbei sich auch die erwähnten Kiese färben, ist nichts gesagt. Er erklärt den Vorgang damit, daß die betreffenden Erze Schwefel abgeben und sich Schwefelsilber resp. Schwefelkupfer bildet.

Da aber frisches reines Kupfer, wie das elektrolytische, den Pyrit schwarz färbt, und nach J. Strüver's Angaben das Kupfer von Markasit wesentlich rascher als von Pyrit geschwärzt wird, so könnte man, falls dieser Strüver'sche Vorgang derselbe ist als der obige von mir beobachtete, vielleicht auf diese Weise eine sehr gute Unterscheidungsmethode von Pyrit und Markasit besitzen, sobald man nur genau feststellt, wie rasch Markasit und wieviel langsamer Pyrit durch Kupferniederschlag geschwärzt wird.

Freilich dürfte die von mir weiter unten angegebene Methode mit Silbernitrat rascher und leichter zum Ziel führen.

H. N. Stokes[2]) gibt folgendes Mittel an, um auf bequeme Art Chalkopyrit nachzuweisen. Man bringt das Mineral 1/2 Minute in Bromdampf und behandelt es dann mit Schwefelwasserstoffgas; der Chalkopyrit wird schwarz, während die Eisensulfide hell bleiben. — Ich fand dieses nicht bestätigt. Pyrrhotin wird noch rascher schwarz als Chalkopyrit und, wenn man sie lange genug den Bromdämpfen aussetzt, werden fast alle Kiese schon in den Dämpfen dunkler und im Schwefelwasserstoffgas hernach schwarz und wirken in diesem Zustande auf Silber ein. — Eine auffällige Erscheinung aber bemerkte ich. Pyrrhotin, Pentlandit, Chalkopyrit, letzterer in feiner Mischung mit Pyrit (z. B. das Vorkommen von Goslar), und in bedeutend geringerem Maße auch reiner Chalkopyrit und andere Kiese waren nach direkt vorher vorgenommenem Anschleifen bei

[1]) J. Strüver, Chem. Reakt. d. natürl. Eisensulfide u. d. gedieg. Schwefels auf Kupfer und Silber bei gewöhnl. Temperatur; Rendic. R. Acc. d. Lincei, Roma **10**, 1. Sem. 124—127 u. 233—236 (1901); Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1901, 233—236 u. 257—261.

[2]) H. N. Stokes, Ueber Pyrit und Markasit; Bull. U. S. Geol. Surwey 1901, Nr. 186. Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **37**, 81.

ganz kurzer Einwirkung von Bromdämpfen sofort mit dunkelbrauner Flüssigkeit bedeckt, die wie flüssiges Brom aussieht und Eisen enthält, daß man mit Ferrozyankaliumlösung als Berlinerblau nachweisen kann. Dieselbe Erscheinung hat man auch nach kurzem Eintauchen dieser Erze in Kalilauge, die stark mit Brom im Ueberschuß gesättigt wurde. Dieser Vorgang ist besonders stark ausgeprägt am Pyrrhotin, auch dem nickelhaltigen. Der Versuch ist sehr leicht auszuführen. Man legt das Mineral in ein kleines Gefäß und läßt aus einer Flasche, die flüssiges Brom enthält, die schweren Dämpfe desselben $^1/_2$ Minute oder länger auf das Mineral fließen.

Bei Versuchen mit frisch bereiteter kalter Kaliumhypobromitlösung fand ich äußerst charakteristische Reaktionen des Barnhardtits und des Bornits. Legt man diese Mineralien in ebengenannte Lösung, so wächst aus ihnen langsam ein grüner Beschlag hervor, bei Barnhardtit fein moosartig und bei Bornit unter Blasenbildung. Die rötlich gefärbte Lösung entfärbt sich dabei allmählich. Wenn man den grünen Beschlag wegwischt, zeigen die Mineralien ihre natürliche Farbe wie vorher. Alle anderen von mir in dieser Arbeit untersuchten Mineralien zeigen diese Reaktion nicht. Pyrit, Markasit und Millerit zeigen überhaupt keine Reaktion mit Kaliumhypobromit, und die übrigen einen bräunlich flockigen Niederschlag.

Zur Verwendung darf nur ganz frisch bereitete derartige Lösung kommen; denn das Hypobromit ist sehr unbeständig und bildet sich bald zu Bromat, Bromkalium und freiem Brom um. Man kann es leicht herstellen, indem man Aetzkali in etwa 5 Teilen Wasser löst, wieder abkühlt und dann so lange Brom zugießt und umschüttelt, bis die anfangs gelb gefärbte Lösung plötzlich auffallend ins Rötliche umschlägt, wobei sich wenig weißer Niederschlag bildet. Es darf nur ganz geringer Bromüberschuß vorhanden sein, was man daran erkennt, daß der markante Geruch der anfänglich gelben Lösung noch besteht und nicht Bromgeruch vorherrscht. Außer dem Farbenumschlag ist auch das erste Ausfallen des weißen Niederschlages ein guter Indikator dafür, daß bereits genügend Brom zugesetzt ist.

S. Meunier[1]) hat festgestellt, daß die natürlichen Sulfide ein starkes Reduktionsmittel für Goldchlorid darstellen. Ich untersuchte alle genannten Sulfide genau daraufhin und fand folgendes: Polydymit, Barnhardtit, Pyrrhotin, Chalkopyrit, Cuban und Bornit be-

[1]) S. Meunier, Recherches expérimentales sur les sulfures naturels; Compt. rend. **84**, 638 (1877).

decken sich rasch, Millerit und Linneït sehr langsam reichlich mit Gold; Pyrit und Markarsit bedecken sich nur äußerst langsam und spärlich mit Gold. Charakteristisch ist bei dieser Reaktion nur, daß die grauen Erze Polydymit und Linneït, die sonst viele Aehnlichkeiten zeigen in verschiedener Weise das Gold abscheiden. Polydymit bekommt durch sehr rasch erfolgenden feinkörnigen, lockeren Goldbeschlag ein mattbronzebraunes Aussehen, während Linneït durch sehr langsam sich bildenden dichten Goldbeschlag allmählich glänzend goldgelb erscheint.

Versuche, die ich mit frischbereiteter Kaliumbromatlösung anstellte, ergaben folgendes: Polydymit bleibt unverändert, Barnhardtit wird äußerst langsam braun, zuletzt schwarz, Pyrrhotin wird sehr rasch braun, Cuban wird sehr langsam braun, wobei die Spaltflächen lange unverändert bleiben. Bei den übrigen Kiesen stimmt die Reaktion mit den von J. Lemberg angegebenen bei Anwendung von alkalischer Bromlauge überein. Pyrit und Markasit werden sehr langsam kupferrot durch Fe_2O_3-Bildung, das sich leicht wegwischen läßt, so daß die ursprüngliche Naturfarbe der Mineralien wieder erscheint. Linneït wird sehr langsam schwärzlich, Millerit rasch schwarz, Chalkopyrit langsam braun, Bornit langsam braunschwarz. Alle die braunanlaufenden Erze bedecken sich zuletzt mit rostbraunem Pulver, das sich leicht abwischen läßt, wobei die braune Anlauffarbe bleibt.

Besonders charakteristisch bei Anwendung von genannter Bromatlösung ist es, daß Millerit sich schnell schwarz färbt, der sonst träge reagiert, und daß Pyrrhotin sich sehr rasch braun färbt, so daß man diese sofort von allen anderen abgehoben sieht, sobald es sich um Gemenge handelt.

Beim Anfärben mit einfachen chemischen Reaktionen wie mit dieser oder den folgenden ohne Strom, treten, sobald man Mineralgemenge zu untersuchen hat, noch Komplikationen ein, die namentlich den Schnelligkeitsunterschied des Anfärbens bei den verschiedenen Mineralien beeinflussen. Dadurch, daß die einzelnen Erze eine etwas verschiedene Stellung in der elektrischen Spannungsreihe einnehmen, treten wahrscheinlich sekundär Ströme auf, die, je nachdem das eine oder andere Mineral Anode oder Kathode ist, verzögernd oder beschleunigend wirken. Diese Unterschiede können störend sein, wenn man nach Schnelligkeit des Farbenverlaufes im Gemenge erkennen will, mit welchen Mineralien man es zu tun hat. Diese Differenzen können hinwiederum nützlich sein, wenn zwei verschiedene Mineralien

bei elektrolytischer Anfärbung mit stärkerem Strom sich beinahe gleichrasch anfärben, indem man sie farbig trennt mit Hilfe dieser Differenzen vor oder nach dem elektrolytischen Anfärben. Bei elektrolytischem Anfärben fallen diese Verschiebungen in den Schnelligkeitsunterschieden des Anfärbens der verschiedenen Mineralien im Gemenge weg, da die Potentialdifferenz der Erze untereinander verschwindend klein ist im Vergleich zur Potentialdifferenz des angewandten Elementes, an dessen Kathode sie sich befinden. Denn man verwendet eine Spannung von 4 Volt und mehr.

Es wäre wichtig, wenn das gegenseitige Spannungsverhältnis der verschiedenen Erze einmal genau festgestellt würde, da man auf diese Weise sich manches sicherer wird erklären und aus dieser Erkenntnis zur Nutzanwendung gelangen können.

J. Stephan gibt im Jahre 1865 die Spannungsverhältnisse verschiedener Erze an, die, nach seinen Werten geordnet, von den positiven zu den negativen folgende Reihe bilden[1]: Kompakter Chalkopyrit, Galenit, Pyrolusit, blätteriger Chalkopyrit, körniger Linneït, Kupfer, kristallisierter Linneït, Pyrit, Bornit. Hier sei erwähnt die Veröffentlichung Hankel's[2] vom Jahre 1844 über positive und negative Pyrite und die Marbach's[3] vom Jahre 1857 auch über die beiden Pyritarten. Letzterer gibt folgende Reihe von positiv zu negativ: Pyrit, Kobaltin, Antimon, Wismut, Kobaltin, Pyrit.

Mit Kaliumbromatlösung fand ich am Chalkopyrit von Goslar im Harz, der fein mit Pyrit gemengt ist, daß sich in diesem Gemenge Pyrit noch langsamer färbt als allein, Chalkopyrit aber so schnell wie ungemischt, und auf diese Weise sich beide gut voneinander abheben.

Chalkopyrit färbt sich im Gemenge mit Pyrrhotin langsamer als allein, wobei der Pyrrhotin sich eben so schnell färbt als ohne Chalkopyrit. Auch dies gibt guten Kontrast, den man gerade bei diesen Erzen nicht bekommt vermittels des elektrolytischen Verfahrens. Folglich ist es bei gleichzeitigem Vorhandensein von Pyrrhotin und Chalkopyrit in einem Gemenge noch mehrerer Erze vorteilhaft, erst durch ganz kurze Behandlung mit Kaliumbromat den Pyrrhotin zu bräunen, wobei sich sofort auch der Millerit schwarz zeigt, und dann erst elektrolytisch anzufärben, wobei sich auch der Pyrrhotin schließlich

[1] J. Stephan, Pogg. Ann. **124**, 632 (1865).
[2] Hankel, Pogg. Ann. **62**, 197 (1844).
[3] Marbach, Compt. rend. **45**, 707 (1857).

blau färbt wie der Chalkopyrit, aber durch den braunen Untergrund eine viel dunklere und mattere Nuance erhält, die sehr gut kontrastiert. Eine eben so gute Unterscheidung von Pyrrhotin, Chalkopyrit und Cuban, die im rein elektrolytischen Prozeß schwer auseinander zu halten sind, gibt die weiter unten angeführte Behandlung mit Zyankalilösung und nachfolgender Färbung mit konzentrierter Kupfervitriollösung.

Die Kaliumbromatlösung wird wie folgt bereitet: Man löst in 25 ccm Bromwasser ca. 12,5 g Aetzkali und gießt in die Lösung, die fast kochen muß, 0,25—0,5 ccm flüssiges Brom und kühlt dann ab. Die Lösung sieht zitronengelb aus und bildet sich beim Abkühlen ein weißer Niederschlag. Diese Lösung ist ebenfalls stets frisch zu bereiten.

Behandelt man den durch Kaliumbromatlösung schwarz gewordenen Millerit mit Ferrozyanwasserstoff (Ferrozyankaliumlösung mit wenig Chlorwasserstoffzusatz), so bildet sich auf dem Millerit das charakteristische apfelgrüne Ferrozyannickel[1]).

In etwa dreiprozentiger Silbernitratlösung gekocht, färben sich die meisten hier in Frage kommenden Kiese sehr rasch orangegelb, dann rot, zuletzt blau. Dieses Reagens ist besonders günstig zur Unterscheidung von Pyrit und Markasit. Letzterer färbt sich langsam auf frischer Schliff-Fläche gleichmäßig erst tombakbraun, dann rot und zuletzt blau. Natürliche Flächen werden tombakbraun. Pyrit dagegen bekommt auf frischem Anschliff nur stellenweise unreine, dunklere Färbung durch eine Mischung von Rot und Blau, während die natürlichen Flächen überhaupt unverändert bleiben.

Auch für Unterscheidung von Linneït und Polydymit ist dieses Mittel geeignet. Ersterer färbt sich nicht und letzterer beschlägt sich mit Silber. Ebenso zeigen Chalkopyrit und Cuban ein etwas verschiedenes Verhalten. Ersterer wird sehr rasch rot, dann blau. Das letzte Stadium der Färbung ist ein nicht sehr dunkles Blau. Cuban dagegen wird sofort dunkelblau und sehr rasch zuletzt dunkelblauschwarz.

Bornit reagiert sehr charakteristisch, indem er sofort mattgrau wird.

Beim Arbeiten mit Silbernitrat ist zu beachten, daß man die Mineralien direkt in bereits kochende Lösung bringen muß, da sich alle in kalter Lösung mit Silber bedecken. Deshalb müssen auch die angefärbten Erze, aus der heißen Lösung kommend, rasch mit Wasser abgespült werden, um nachträgliches Abscheiden von Silber zu vermeiden.

[1]) Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **46**, 796 (1894).

Schüttet man in verdünnte Schwefelsäure sehr wenig Silbernitrat, so erhält man eine Silbersulfatlösung mit Ueberschuß an Schwefelsäure, die, kochend angewandt, besonders vorteilhaft zur Erkennung von Polydymit ist. Dieser färbt sich ziemlich rasch blauschwarz und braunschwarz mit wenig Glanz, während er sich mit anderen Mitteln nicht färbt oder nur Edelmetalle fällt. Pyrit und Markasit bleiben ungefärbt. Bei den übrigen Erzen decken sich die Reaktionen mit den von J. Lemberg[1]) angegebenen in schwefelsaurer Silbersulfatlösung. Sie bekommen alle regelrechte Anlauffarben, aber ohne wesentliche Unterschiede in der Schnelligkeit und im Charakter. Selbst wenn man nach den Angaben J. Lemberg's verschiedene Temperaturen anwendet, sind die Unterschiede nicht charakteristisch genug zur Unterscheidung der einzelnen ungemengten Erze und Mineralgemenge schließen natürlich dieses Verfahren vollkommen aus.

In konzentrierter, kochender Kupfervitriollösung färben sich nur Barnhardtit und Bornit, die hier wie bei einigen der übrigen Methoden sich verwandt zeigen. Barnhardtit wird langsam orange, dann rot und zuletzt blau, Bornit dagegen rasch rot, dann blau, dann grau und zeigt dann nochmals in gleicher Reihenfolge diese Farben, aber als Farben höherer Ordnung blasser und unreiner. Pentlandit von Sudbury bekommt teilweise, und zwar in bestimmter Richtung betrachtet stark rötlichen Schimmer. Das ist auffällig, da sich sonst Pentlandit und Pyrrhotin ganz gleich verhalten bei allen Reaktionen und Pyrrhotin sich mit Kupfervitriol nicht färbt. Sollten die Partien mit Rotschimmer nickelreicher sein, so müßte man wohl bestimmt eine isomorphe Mischung von FeS und NiS annehmen, da der Farbübergang vom ungefärbten zum rotschimmernden Erz allmählich stattfindet, also dann ein kontinuierlicher Uebergang vom nickelfreien zum nickelreichen Sulfid vorläge. Vielleicht machen sich auch ähnliche Einflüsse geltend, wie sie vorhanden zu sein scheinen bei dem weiter unten vergleichsweise betrachteten Bornit, Cuban, Chalkopyrit und Barnhardtit. (Siehe Seite 53.)

Beim Arbeiten mit Kupfervitriollösung muß dieselbe absolut rein und auch das Mineral ganz frisch sein, d. h. noch nicht mit einer Säure oder einem Anfärbemittel behandelt, da es sonst eintreten kann, daß gegen die Regel auch andere Mineralien, als die angeführten, reagieren.

Ueberall, wo Kupfervitriollösungen in Frage kommen, verwendet man am besten stets konzentrierte und kochende, um stets annähernd

[1]) J. Lemberg, Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **46** (1894).

gleiche Bedingungen zu haben, und damit auf diese Weise Irrtümer vermieden werden.

Barnhardtit und Bornit, so lange in konzentrierter Kupfervitriollösung gekocht, bis die letzte Stufe der Färbung erreicht ist, und hernach mit Wasser abgespült und mit verdünntem Chlorwasserstoff übergossen, ändern ihre Farbe, wobei Barnhardtit sehr gut nach der kristallographischen Richtung in seinen Farben differenziert wird. Es tritt durch kalte verdünnte Salzsäure bei angefärbten Mineralien stets eine Erhöhung der Gradation ein. Der mit Kupfervitriol blau gefärbte Barnhardtit wird durch verdünnten Chlorwasserstoff in einer Richtung betrachtet orangegelb, in anderer Richtung hellblaugrün gefärbt, so daß es fast den Anschein hat, als erfolge in der einen Richtung ein Rückwärts-, in der anderen ein Vorwärtsfarbenverlauf; denn ein intensives Orangegelb kehrt beim Vorwärtsverlauf sonst nie wieder, sondern tritt stets nur am Beginn des Anlaufes auf.

Bornit mit Kupfervitriol gefärbt bis zum Verblassen der Farben wird mit kaltem, verdünntem Chlorwasserstoff dunkelgrünlichblau.

Die beim Pentlandit aufgetretenen Farben verschwinden mit derselben Behandlung.

Kocht man die zu färbenden Mineralien zuerst in konzentrierter Zyankalilösung, spült hernach gut ab und färbt dann auch in kochender konzentrierter Kupfervitriollösung, so nehmen Pyrrhotin und Pentlandit sehr rasch Farbe an, Barnhardtit langsamer und Cuban noch langsamer; der durch Zyankalilösung schwarz gewordene Bornit bleibt lange schwarz und wird zuletzt grau. Chalkopyrit färbt sich gar nicht, falls die Kupfervitriollösung rein ist und das Mineral in frischem Zustand in die Lösungen kam.

Alle diese Mineralien lassen sich bei dieser Behandlungsweise sehr gut voneinander unterscheiden, wenn sie nebeneinander auftreten, während gerade diese beim elektrolytischen Verfahren sich in gleichmäßiger Schnelligkeit färben. Deshalb muß man auch, wenn das elektrolytische Verfahren benützt wird, diese erst mit Kaliumbromat anfärben, um sie zu trennen und verschiedenfarbigen Untergrund für die elektrolytischen Farben zu bekommen.

Die eben beschriebene Methode mit Zyankalilösung und nachfolgender Kupfervitriolbehandlung ist der beste Weg, um Chalkopyrit von Cuban zu unterscheiden. Ersterer färbt sich allein gar nicht und in innigem Gemenge von Pyrit, wie beim Vorkommen von Goslar, nur bronzebraun, während Cuban auch allein zunächst bronzebraun

und zuletzt, in je einer Richtung gesehen, gelb, rot und blau in schwachen Farben erscheint.

Alle übrigen nicht erwähnten Erze färben sich mit den zuletzt erwähnten Mitteln nicht.

Als Uebergang zu den elektrolytischen Methoden, welche jetzt folgen, erwähne ich noch als unwichtig eine Methode von F. Beijerinck[1]), um Chalkopyrit kenntlich zu machen. — Im Schliff wird Chalkopyrit durch Aufsetzen einer mikroelektrolytischen Spitze schwarz, während Pyrit und Pyrrhotin hell bleiben.

Da ich wußte, daß bei Elektrolysen sich die Elektroden oft mit der Schicht einer neuen Verbindung wie mit einem Diaphragma überziehen, das dann oft störend wirkt, indem es allmählich den Strom abschwächt und ganz unterbricht, weil die ursprünglichen stromerzeugenden Elektrodenflächen den Elektrolyten nicht mehr berühren, so hoffte ich, daß dieser Nachteil auch als Vorteil sich ausnützen ließe, indem man durch Erzeugen feiner Häutchen auf den Mineralien als Elektrode Anlauffarben erzielen könne, die je nachdem sie auf den verschiedenen Mineralien verschieden schnell sich verdicken, auch in gleicher Zeit demnach verschiedene Farbe durch Interferenz erzeugen.

Ich umwickelte ein Mineral spiralförmig mit einem Platindraht, so daß der Draht nur auf den Seiten und Kanten berührte und im Bogen mit einigem Abstand wiederholt die Anschliffläche überspannte. Das Ganze brachte ich an der Kathode an und tauchte dieselbe mit einem Platinblech als Anode in Lösungen bei Anwendung eines Stromes von 3,5 bis 5 Volt Spannung. Ich fand nach zahlreichen Versuchen mit vielen Salzen, daß vor allem konzentrierte Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Silbersalzlösungen in konzentriertem, kochendem Zustande überraschend gute Resultate lieferten, wenigstens bei den von mir berücksichtigten Kiesen. Da ich mir von dieser Methode auch für andere von mir nicht untersuchte, opake Körper viel verspreche, und eine experimentelle Beschäftigung von Fachgenossen mit dieser Frage wünschenswert ist, führe ich die hier maßgebenden, hauptsächlichsten Faktoren der Elektrochemie in kurzen Zügen an, und verweise für solche, die noch tiefer in dieses Gebiet eindringen wollen, nochmals auf das Buch von Fritz Foerster[2]).

[1]) Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. Beil.-Bd. **11**, 439 (1897).

[2]) Fritz Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (Bredig's Handb. d. angewandt. Phys. Chem. **1**).

Spannungsreihe der Metalle:

Metall	Volt	Metall	Volt
Cs	—	Sn	—
Rb	—	Pb	— 0,10
K	—	H	— 0,25
Na	—	Sb	—
Mg	+ 1,24	Bi	—
Al	+ 1,03	As	—
Mn	+ 0,82	Cu	— 0,59
Zn	+ 0,51	Hg	— 1,03
Cd	+ 0,16	Ag	— 1,06
Tl	+ 0,11	Pd	— 1,07
Fe	+ 0,09	Pt	—
Co	— 0,02	Au	—
Ni	— 0,02		

Die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe bleibt dieselbe, ganz gleich, ob die Lösungen einfacher Salze, in welcher sie eintauchen, z. B. aus Acetaten, Cloriden, Nitraten, Sulfaten usw. bestehen. Ihr Dissoziationsgrad und damit der osmotische Druck der Metallionen ändert sich für die verschiedenen Salze des gleichen Metalls bei äquivalenter Konzentration der Lösung fast gar nicht. Nur Komplexsalze der Metalle sind nicht sehr rationell zur schnellen Erzeugung größerer Metallniederschläge, da bei diesen nur ein kleiner Teil des in Salzform gelösten Metalles in Gestalt freier Ionen auftritt. Die komplexen Ionen werden zum Teil in ihre Komponenten dissoziiert. Sind überwiegend komplexe Ionen positiver Metalle in Dissoziation vorhanden, so wird das Potential nach der positiven Seite zu beeinflußt, sind überwiegend komplexe Ionen negativer Metalle dissoziiert, so wird das Potential nach der negativen Seite beeinflußt. — In der Spannungsreihe zeigt jedes vorhergehende Metall größere Tension, das folgende zur Aufgabe seines Ionenzustandes zu zwingen, indem es in die Lösung geht, während das in der Spannungsreihe unter ihm stehende dafür aus der Lösung ausgeschieden wird; z. B. wachsen aus Quecksilber, welches sich unter verdünnter Silberlösung befindet, schöne Nadeln einer festen Lösung von Quecksilber und Silber hervor[1]). Aus Lösungen starker Säuren wird der Wasserstoff

[1]) F. Mylius u. O. Fromm, Ueber besondere Erscheinungen bei sehr verdünnten Metallösungen; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 630 (1894).

von in der Spannungsreihe über ihm stehenden Metallen abgeschieden. Umgekehrt scheidet Wasserstoff, aber nur in der Form, in der er auch elektromotorisch wirksam ist, d. h. in der, in welcher er z. B. im Platinschwamm oder Palladiumblech vorhanden ist, die in der Spannungsreihe unter ihm stehenden Metalle aus ihren Lösungen ab. Wasserstoffhaltiges Palladiumblech fällt Kupfer aus Kupferlösung; gewöhnliches Wasserstoffgas tut es nicht.

Will man ein galvanisches Element für möglichst günstige Stromerzeugung haben, so muß man für möglichst hohe elektromotorische Kraft, für möglichst kleinen inneren Widerstand sorgen und dafür, daß alle dabei vorgehenden elektrochemischen Reaktionen mit größter Geschwindigkeit erfolgen können. Um konstante Stromstärke zu erhalten, ist es daher wichtig, darauf zu sehen, daß die durch den Strom hervorgerufene Konzentrationsänderung möglichst herabgesetzt wird und das galvanische Element stets bei gleicher Temperatur arbeitet.

Da durch um so größere Stromdichte die Konzentration an der Elektrode um so mehr verringert wird, so erfolgen die Niederschläge um so gleichmäßiger und zusammenhängender, je geringer die Stromdichte ist. Denn allgemein gilt, je dichter die Konzentration der Lösung, um so gleichmäßiger und zusammenhängender wird der Niederschlag an der Kathode, je dünner die Konzentration, um so lockerer, unzusammenhängender und in um so ungleichmäßigerer Dichte erfolgen die Niederschläge. — Also zur Erzielung einer gleichmäßig dicken und dichten zusammenhängenden Form des Niederschlages an der Kathode ist am förderlichsten starke Konzentration des Elektrolyten und geringe Stromdichte. Verminderung der Konzentration an der Kathode bei großer Stromdichte und dadurch bedingte Nachteile lassen sich vermeiden durch sehr starkes Bewegen des Elektrolyten während des Stromdurchganges. Auch durch höhere Temperatur wird dem genannten Uebelstande etwas gesteuert, da Temperaturerhöhung die Diffusionsgeschwindigkeit steigert. Gesteigerte Temperatur vermindert überhaupt alle Reaktionswiderstände. Bei den Kiesen[1]) erhöht sich auch außerdem mit der Temperatur die Leitfähigkeit im Gegensatz zu den Metallen. Auch bei den meisten Elektrolyten (Leiter zweiter Klasse) wird durch Temperaturerhöhung das Leitvermögen gesteigert im Gegensatz zu den Metallen (Leiter erster Klasse), und zwar nach folgender Formel, in der k = spez. Leitvermögen und c = Temperatur-

[1]) F. Beijerinck, Ueber das Leitvermögen der Mineralien für die Elektrizität; Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. **1**, 403—474 (1897).

koeffizient des Leitvermögens oder die Aenderung des Leitvermögens für 1^0 C bedeutet:

$$K_\vartheta = K_{18^0} (1 + c [\vartheta - 18^0]).$$

Bei Salzen ist $c = 0{,}020 - 0{,}023$
bei starken Basen $c = 0{,}019 - 0{,}020$
bei Säuren $c = 0{,}099 - 0{,}016$

für mittlere Temperaturen; das heißt bei 1^0 Temperaturerhöhung steigt das elektrische Leitvermögen um 1—2,3 Proz.

Da die Ionenbeweglichkeit abhängt von den ihr hinderlichen Reibungswiderständen im Lösungsmittel, und dieselben bei Steigerung der Temperatur geringer werden durch Dichteverringerung der Flüssigkeit, so muß Temperaturerhöhung die Ionenbeweglichkeit erhöhen.

Cerisulfat befördert die elektrolytische Oxydation als Katalysator, hingegen Titansalz die elektrolytische Reduktion als Katalysator.

Zur Abscheidung einer Legierung an der Kathode ist ein geringerer elektrolytischer Arbeitsbetrag erforderlich als zur Abscheidung reinen Metalles. In legiertem Zustande besitzen meistens die Metalle eine geringere Lösungstension als in freiem Zustande. Wenn das Material der Elektrode geeignet ist, eine Legierung mit dem Metall des Elektrolyten einzugehen, so wird dadurch seine elektrolytische Abscheidung begünstigt. Die Elektrolyse wirkt depolarisierend. Auf diese Weise können sogar so stark elektropositive Metalle, wie die Alkalien, an der Elektrode abgeschieden werden; z. B. scheidet sich aus Natronlauge mit Quecksilber als Kathode an letzterer Natriumamalgam ab.

Die Abscheidung von Alkali in fester Form an der Kathode wird meist wohl möglich durch die Ueberspannung des H an derselben, welche einem weiteren Freimachen von H durch Einwirken von Alkali auf H_2O entgegenarbeitet.

Bei festem Metall an der Kathode bildet sich nur eine oberflächliche Schicht von Amalgam, die sofort mit dem Wasser reagiert, so daß nach Stromunterbrechung nur wenig Legierung übrig bleibt.

Platin als Kathode in Alkalilösung überzieht sich vor allem bei hoher Stromdichte mit Platinschwarz und Teile desselben lösen sich allmählich ab.

Aus einer Nickelsulfatlösung bei Gegenwart von Magnesiumsalzen im Elektrolyt wird Nickellegierung mit ca. 2,5 Proz. Magnesium ausgeschieden, während reines Magnesium aus reiner Magnesiumsalzlösung nicht elektrolytisch abgeschieden wird. Auch Eisen, Kobalt,

Nickel, in Salzform im Elektrolyten gemischt, scheiden sich als Legierungen an der Kathode ab, in denen stets Eisen und Kobalt prozentual stärker gegenüber Nickel vertreten sind als vorher in der Lösung. Neben den Metallen scheidet sich stets Wasserstoff an der Kathode aus, der zum Teil mit dem abgeschiedenen Metall eine Legierung bildet. Namentlich der hellgraue Niederschlag aus Ferrosalzlösung auf der Kathode ist Eisenwasserstofflegierung, und zwar kommen hier sogar auf 1 Volumen Eisen 112 Volumina Wasserstoff.

Wasserstoffgas wirkt auf Kupferlösung kräftiger ein als die meisten andern Elemente und scheidet Kupfer ab unter gleichzeitiger Bildung freier Säure. Die unter gewöhnlichen Umständen nicht nachweisbare Reaktion wird beschleunigt und nachweisbar bei Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. metallischen Platins.

Ist das sich auflösende Anodenmetall fähig, mit den Alkalisalzionen des Elektrolyten lösliche Salze zu bilden, so entweicht an der Kathode Wasserstoff, und es bilden sich hier zugleich dem aufgelösten Metall äquivalente Mengen von Hydroxylionen. Letztere beiden bilden dann unlösliche Hydroxyde, und der Elektrolyt, d. h. das Alkalisalz in Lösung wird hierbei wieder neutral. Mittels Kupferanode läßt sich so aus Alkalinitratlösung Kupferhydroxyd, aus Alkalichloridlösung Kupferhydroxydul, mittels Nickelanoden Nickelhydroxyd darstellen.

Ist das Alkalisalz des Elektrolyten derart, daß es fähig ist, mit dem Anodenmetall schwerlösliche Salze zu bilden, so tritt diese Verbindung auch ein, während dann zugleich Alkalihydrat sich an der Kathode so anreichert, daß es eventuell ein hohen Widerstand bietendes Diaphragma bildet. Dieses Uebel kann man beseitigen, indem man in den Elektrolyten neben das Alkalisalz, welches das Anodenmetall fällt, noch ein solches bringt, dessen Anionen mit dem Metall sich zu löslichem Salz verbinden.

Soll die Anode ungelöst bleiben, so verwendet man als Anodenmaterial in saurer Lösung nur Bleisuperoxyd, Platin, Iridium, Palladium, in alkalischen Lösungen außer diesen auch Eisen, Nickel und Nickelsuperoxyd.

Die Elektrode muß möglichst nebenbei katalytisch wirken und dadurch den Reaktionswiderstand vermindern und auch möglichst hohe Potentialdifferenz erzielen. Sauerstoffentwicklung, die stets das Elektrodenpotential stark beeinflußt, ist zu vermeiden.

Die vom Strom an Anode und Kathode abgeschiedenen Produkte stehen in bezug auf ihre Menge in äquivalentem Verhältnis. Aus Lösungen der Salze einwertiger Metalle wird in der Zeiteinheit doppelt

so viel Metall ausgeschieden, als aus der Lösung der Salze zweiwertiger Metalle.

Primär vom Strom erzeugter Stoff liefert mit einem andern vom gleichen Strom primär erzeugten Stoff aus derselben Lösung ein sekundäres Produkt. Enthält die Lösung an der Kathode einen von H reduzierbaren Körper, so tritt statt H an der Kathode das Reduktionsprodukt auf.

Aus Komplexsalzen scheidet sich das Anionenmetall meist in sehr glatten, dichten Niederschlägen ab; z. B. Gold, Silber, Kupfer, Zink am meisten aus ihren Lösungen in Zyankali, Natriumthiosulfat oder -tartrat; Zinn am dichtesten aus seiner Lösung in Pyrophosphat oder Ammoniumoxalat.

Organische Stoffe, namentlich in kolloider Lösung, beeinflussen oft die Form der Metallabscheidung an der Kathode ganz beträchtlich. Oft genügen schon Spuren dieser Stoffe. Kleine Mengen Gelatine oder Spuren von Kautschuk in Kupfersulfatlösung machen den Kupferniederschlag äußerst feinkörnig, sammetartig. Ganz kleine Quantitäten von Gelatine verhindern das Blei und das Kadmium an den Rändern der Elektrode ästelig auszuwachsen. Aehnliches wurde auch in anderen Fällen beobachtet.

Die gewöhnlich vorkommenden technischen Elektrolysen erfordern selten mehr als 5 Volt Spannung, häufig weniger. — Bei Versuchen mit den verschiedensten im Wasser löslichen Salzen aller Metalle, außer den Gold- und Platinsalzen, die ich des Preises wegen nicht berücksichtigte, fand ich, wie schon oben erwähnt, daß die Salze des Kupfers, des Nickels, des Kobalts die besten Anlauffarben auf dem Mineral an der Kathode liefern, und zwar sind kochende konzentrierte Lösungen am vorteilhaftesten. Für einzelne Fälle kommt auch Silbersalzlösung in Frage, aber nur in stark verdünnter Form, da es seiner hohen Spannung wegen gegenüber den Erzen sehr starken Strom liefert, und dadurch die Anfärbung zu rasch verlaufen würde.

Die Anlauffarben lassen sich leicht wieder entfernen durch kalte Zyankalilösung, in der sie fast momentan verschwinden. Nur für Bornit ist diese Entfärbung nicht anwendbar, da er durch rasche Auflösung in Zyankalilösung sofort schwarz wird. Auch Barnhardtit löst sich, aber wenig, und ändert dabei sein Aussehen nicht. — Auch Ammoniak löst die Anlaufschicht, allerdings sehr langsam, weg, und bei Bornit dürfte dann Ammoniak vorzuziehen sein, obgleich man die ursprüngliche frische Bornitfarbe natürlich nicht wieder bekommt, da

diese durch Oxydation sich inzwischen in eine chemisch andere Anlaufschicht verwandelt.

Die elektrolytischen Anlauffarben aus Kupfersalz-, Nickelsalz- und Kobaltsalzlösung ähneln sich vollkommen. Man muß natürlich Salze anwenden, in denen das Metall möglichst mit seiner niedrigsten Valenz vorhanden ist, da auf diese Weise die Reaktion schneller vor sich geht; es vereinigt sich dann eine größere Menge Metall auf das Kation bei gleichbleibendem Anion.

Ich suchte nun dies elektrolytische Verfahren möglichst zu vereinfachen. Es war anzunehmen, daß man den Strom einfach benutzen kann, der entsteht durch die Potentialdifferenz zwischen dem Mineral und einem Metall, das in der Spannungsreihe unter ihm steht. Bringt man beide in den Elektrolyten, so stellt das Mineral die Kathode und das Metall die Anode dar. Es erwiesen sich, wie zu vermuten war, am geeignetsten Kupfer und Silber. Man kann aber nicht gewöhnlichen Kupferstaub oder Silberstücken verwenden, da sie durch eine Oxydhaut, die sie stets bedeckt, reaktionsunfähig werden. Ich bekam aber sofort ein Resultat auf folgende Weise. Ich nahm ein auf zwei Seiten angeschliffenes Mineral zwischen eine Zinkkluppe, so daß die Zinkflächen möglichst gut an den Schliff-Flächen anlagen, damit diese durch eine dazwischen verbleibende Luftschicht vor Benetzung durch den Elektrolyten bewahrt bleiben. Dann tauchte ich das Mineral mit der Zinkkluppe so lange in Kupfersalzlösung, bis ringsum der freie Rand des Minerales dicht mit Kupfer bedeckt war. Betrachtet man das Mineral nach dieser Operation, so sind die Schliff-Flächen trocken geblieben und völlig unverändert. Legt man das Mineral nun in diesem Zustande ohne Zinkkluppe in kochende oder heiße konzentrierte Kupfervitriollösung, so färbt sich die von Kupfer nicht bedeckte Oberfläche rasch vollkommen gleichmäßig an, nur nach den verschiedenen kristallographischen Richtungen verschieden schnell, erst gelb, dann rot, dann blau, dann grünlich. Bei manchen wiederholt sich der Farbenverlauf in trüberen, blasseren Farben höherer Ordnung, bei manchen bleibt die Anfärbung auf einer bestimmten Farbe stehen, und viele werden zuletzt grau. Stets aber findet man, daß der Uebergang von Rot zu Blau sehr plötzlich ohne Zwischenstufen erfolgt. Dieser Farbenübergang ist also die empfindlichste Stelle in der Farbenskala. Daher besitzen die Bruchflächen bei diesem Uebergang viele Flächenteilchen, die noch rot und viele, die schon blau sind. Die Mischung beider Farben erweckt für das unbewaffnete Auge einen violetten Farbeneindruck. Betrachtet man die eben beschriebene Behandlungs-

weise, so ist es zu verwundern, daß auf diesem Wege nicht die Anfärbbarkeit der gelben Kiese zufällig entdeckt wurde. Man wendet bekanntlich die Zinkkluppe an, um nach der Schnelligkeit, mit der sich das Erz zwischen der Zinkkluppe in Kupfersalzlösung mit Kupfer bedeckt, auf seine mehr oder weniger gute elektrische Leitfähigkeit zu schließen. Es hätte genügt, ein so nur teilweise mit Kupfer beschlagenes Erz in heiße Kupfersalzlösung zurückzulegen, und die dabei erfolgende kräftige Anfärbung hätte bemerkt werden müssen. *Βροτῶν δὲ μαντικὴν χαίρειν ἐῶ*, sagt Euripides.

Zu beachten ist, daß die Anfärbung bedeutend rascher vor sich geht, wenn das Kupfer als Anode in inniger Berührung mit dem Mineral sich befindet, als wenn beide getrennt im Elektrolyten vorhanden sind. Darnach läßt sich ermessen, daß verschiedene Erze, die verschiedenes elektrisches Potential besitzen, das meist nur wenig voneinander abweicht, in innigem Gemische beim Anfärben ohne Stromanwendung sich merklich gegenseitig beeinflussen können, indem geringe Ströme die chemische Reaktion modifizieren, während beim Anfärben derselben bei verschiedenen Erzen, wenn sie einzeln lose nebeneinander im Färbemittel liegen, sich keine Beeinflussung bemerkbar macht, da die größere Stärke des Widerstandes des Elektrolyten im Stromkreislauf die Stromstärke zu sehr geschwächt hat. Daß bei Gemischen elektrische Ströme in Frage kommen, sieht man auch daraus, daß ein mit Wasser abgespültes, bereits angefärbtes Erzgemisch, wenn man es feucht liegen läßt, fleckig wird, indem die Anlauffarben teilweise wieder verschwinden. Daher muß man solche gut abtrocknen und ganz trocken aufbewahren oder schnell unter eine Oelschicht bringen.

Wegen dieser gegenseitigen Beeinflussung ist bei Erzgemischen die elektrolytische Anfärbemethode vorzuziehen, falls man die einzelnen Erze nicht schon kennt und sie nur fürs Auge auseinanderhalten will; denn bei Anwendung eines stärkeren Stromes sind die zwischen Nachbarmineralien hervorgerufenen Nebenströme zu unbedeutend, um Beeinflussung des Resultates herbeiführen zu können, falls nicht eine direkte Molekularverwachsung der verschiedenen Substanzen zu einem neuen Mineral vorliegt, auf die ich weiter unten zu sprechen komme (Seite 54).

In den meisten Fällen kann aber das Erz nicht mit einer Zinkkluppe behandelt werden, z. B. wenn es sich um Dünnschliffe handelt mit kleinen Erzpartikelchen, oder um Stücke, die nicht angeschliffen werden dürfen, oder zu große Objekte, oder Erze, die noch zum großen Teil in einem Handstück von nichtleitenden Mineralien umgeben sind.

Zu diesem Zwecke erzeugt man sich das stromliefernde Metall neben dem Mineral aus dem Elektrolyten selbst. Verwendbar ist natürlich nur ein Metall, daß in der elektrischen Spannungsreihe über dem Metall des Elektrolytensalzes steht, mit dem Anion des Elektrolytensalzes selbst ein in Wasser lösliches Salz zu bilden imstande ist, und sich nicht im Elektrolyten sofort mit einem den Strom verhindernden Diaphragma bedeckt, wie das Aluminium es tut. Letzteres kann man bisweilen verhindern durch Lösen geeigneter Salze im Elekrolyten. Einfacher und bequemer ist aber Zinn, Eisen und vor allem Zink. Eisen ist weniger geeignet, da der Strom vom anodisch polarisierten Kupfer zum kathodisch polarisierten Mineral aus der sich bildenden Eisensalzlösung am Mineral neben Kupferverbindung auch Eisen und Wasserstoff abscheidet und sich auf diese Weise ein hellgrauer Niederschlag von Eisen-Wasserstofflegierung bildet, der die Anlauffarben beeinträchtigt. Damit nicht vom Zink sich loslösender Kupferschlamm auf das Mineral sich festsetzen kann, und man den Strom bequem zu unterbrechen in der Lage ist, gibt man mehrere Klümpchen Zink oder auch etwas Zinkstaub in einen am unteren Ende mit wasserdurchlässigem Stoff abgeschlossenen Zylinder aus sehr dünnem Glas, damit er nicht springt. Gewöhnlich dürfte ein Reagenzrohr mit abgebrochenem Bodenende dazu geeignet sein. Diesen Zylinder taucht man in den kochenden Elektrolyten und hält ihn über das zu färbende Mineral, je näher um so besser, da hierdurch wegen des geringen Widerstandes die Stromstärke zunimmt. Die Entfernung des Zinkes vom Kupfer muß aber eine derartige sein, daß die Abstandsdifferenzen der einzelnen Mineralflächenteile vom Zink nicht zu große sind. Sonst werden infolgedessen die Flächenteile mit zu ungleicher Stromstärke getroffen, und es erfolgt ungleichmäßige Anfärbung. Zu empfehlen ist es auch, daß man die Salzlösung während des Anfärbens kochen läßt, da durch das Wallen die Konzentrationsverhältnisse auf dem Mineral möglichst gleichmäßige bleiben. Soll ein Erzstück ringsum gleichmäßig angefärbt werden, so muß es in stark gekrümmter Hohlfläche liegen, eventuell in einem Glas- oder Porzellanlöffel, und kräftig bewegt werden, damit alle Flächen auch abwechselnd nach oben zeigen. Auch ist es dann ratsam, mit dem Zink in größerer Entfernung zu bleiben und dafür lieber eine größere Menge Zink zu verwenden. Die Erze, die man nach der Schnelligkeit ihres Anfärbungsverlaufes vergleichsweise bestimmen will, muß man zu gleicher Zeit anfärben, eventuell in Gesellschaft eines schon bekannten Erzes (Chalkopyrit oder Pyrrhotin). Um öfter den Grad der

Anfärbung feststellen zu können, muß ein leeres, reines Gefäß vorhanden sein, um den Zylinder mit Zink beim Stromunterbrechen darin einstweilen ablegen zu können, ebenso ein Gefäß mit reinem Wasser zum Abspülen des mit Porzellanlöffel aus dem Elektrolyten entfernten Minerales. Bei sehr mürbem Mineral oder Mineralgemengen mit sehr verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten muß man heißes Wasser zum Abspülen bereit halten, da durch das Abschrecken in kaltem Wasser das Material zerbröckeln würde. Bei sehr empfindlichem Material ist es auch ratsam, dasselbe in kaltem Wasser auf der Flamme allmählich auf die Siedetemperatur des Wassers zu bringen, bevor man es in den kochenden Elektrolyten bringt, oder im kalten Elektrolyten allmählich erst über der Flamme zu erhitzen, indem man reichlich Kupfersalz zugibt, so daß beim Sieden Konzentration der Lösung erfolgen kann. Das Zink darf aber erst in den Elektrolyten gebracht werden, wenn das Sieden eingetreten ist, da man nur so auf bequeme Weise stets unter gleichen Verhältnissen arbeitet und auch am sichersten gute Anfärbung bekommt.

Will man die Schliff-Fläche eines größeren Erzgangstückes oder eines Gesteinshandstückes mit Erzeinschlüssen anfärben, so müssen die Zinkstücken in gleichen Abständen möglichst dicht auf einem wasserdurchlässigen Stoff, der mindestens in der Größe der Mineralstufe über einen Holz-, Glas- oder Porzellanrahmen gespannt ist, ausgebreitet sein. Diesen Rahmen hält man parallel über die Schliff-Fläche des Handstückes in die kochende Kupfersalzlösung in einem Abstand, der ungefähr doppelt so groß sein muß, wie die Abstände der Zinkstücke untereinander. Man kann auch eine mit Stoff umwickelte Zinkstange in gleichem Abstand parallel über der Mineralplatte im Elektrolyten hin- und herbewegen, so zwar, daß sie über allen zu ihr parallel gedachten Linien des Gesteinsschliffes gleich oft und gleich lange verweilt. Das erste Verfahren ist natürlich vorzuziehen und letzteres nur ein Notbehelf, der, gut ausgeführt, freilich zu annähernd gleich guten Resultaten führen kann.

Hat man aus Versehen zu stark angefärbt oder das zur Unterscheidung günstigste Stadium überschritten, so wirft man die gefärbten Stücken in verdünnte, kalte Salzsäure, die einen Rückwärtsfarbenverlauf veranlaßt. Man muß aber rasch handeln, da dieser Prozeß sehr schnell verläuft und daher ein Gefäß zum Abgießen der Salzsäure und reines Wasser zum sofortigen Abspülen bereithalten. Zum völligen Entfernen der Anlauffarben genügt kurzes Eintauchen in kalte Zyankalilösung und Abspülen in Wasser.

Fast genau so gute Resultate wie mit Kupfersalzlösung bekommt man mit Nickelsalzlösung und Stromerzeugung durch Zinkstückchen. Das erscheint verwunderlich, da Nickel in der Spannungsreihe über den Sulfiden zu stehen kommt. Wahrscheinlich bildet sich, da am Zink Nickel und Wasserstoff ausgeschieden werden, eine Nickelwasserstofflegierung, die in der Spannungsreihe tiefer als die Erze steht und so mit letzteren als Kathode einen Strom erzeugt. Diese Legierung kann nur wenig unter den Erzen in der Reihe stehen, da die Anfärbung ziemlich langsam verläuft, also keine große Stromstärke vorhanden sein kann.

Fast das gleiche ist von den Kobaltsalzen zu sagen, bei denen aber der Prozeß noch langsamer verläuft und nicht so gleichmäßige Anfärbung hervorbringt.

Verwendet man Elemente mit größeren Spannungen und bringt das Mineral an einer Platinkathode in Nickel- oder Kobaltsalzlösung, so erzielt man eben so schöne Anfärbung wie mit Kupfersalzlösung.

Auffallend ist, daß bei Anwendung von Nickelsalz die elektrolytische Anfärbung sich wiederholt. Man bekommt nach Blau wieder Rot, dann wieder Blau usw. Der Anlauf, welcher mit Nickelsalz hergestellt ist, löst sich im Gegensatz zu dem aus Kupfersalz hergestellten nicht in Ammoniak.

Bei Benutzung von Silbersalzen zum Färben sind diese nur ziemlich verdünnt anzuwenden, da das Potential des Silbers nach der negativen Seite zu fast doppelt so groß als das des Kupfers ist. Demnach würde bei zu konzentrierter Lösung zu große Stromstärke erzielt und das Anfärben zu rasch verlaufen. Auch muß die Lösung unter allen Umständen kochend verwandt werden, da bei tieferen Temperaturen sich auf allen Kiesen Silber abscheidet. Als Stromerzeuger verwendet man am besten ein Stückchen Kupferdraht, da Kupfer nicht so hoch über dem Silber in der Spannungsreihe steht und folglich nicht so lebhaft Silber abscheidet, wodurch zu große Stromstärke vermieden wird.

Je konzentrierter jedoch die Lösung ist, um so sattere Farben erhält man. Deshalb bekommt man, falls zu rasches Anfärben zu vermeiden ist, nicht so schöne Farben als bei Kupfersalzanwendung.

In gewissen Fällen macht sich diese Methode nötig, nämlich wo man Polydymit vermutet. Dieser bedeckt sich hierbei mit Silber als einzigste Ausnahme neben Bornit von allen hier behandelten Kiesen. Ein Beispiel hierfür bietet das Nickelvorkommen von Sohland

an der Spree[1]), welches R. Beck beschrieben hat. Kleine graue Klümpchen mit muscheligem Bruch, die sich in Kupfersalzlösung mit Strom nicht färbten, bedeckten sich bei ebenerwähnter Behandlung in kochender Silbernitratlösung unter Strom mit Silber.

Zwar färben sich auch ohne Strom in kochender Silbernitratlösung alle erwähnten Kiese, und Polydymit beschlägt sich mit Silber, da aber bei Mineralgemengen ohne Stromanwendung gegenseitige Beeinflussung der elektrisch leitenden Gesteinskomponenten stattfindet, so ist die Benutzung eines Stromes vorzuziehen. Bei allem elektrolytischen Anfärben muß man erst den Strom erzeugen und dann die Mineralien in den Elektrolyten bringen. Beim Unterbrechen des Anfärbens ist natürlich erst der Strom zu unterbrechen und dann sind die Mineralien herauszunehmen, wenigstens wenn sich mehrere im Elektrolyten befinden, die nicht alle zugleich herausgehoben werden können.

Will man die gebrauchten Salzlösungen zur weiteren Benutzung aufbewahren, so macht man die schlechte Erfahrung, daß aus der heißen, konzentrierten Lösung das Salz beim Abkühlen über die Gefäßwände kriecht und dann die Flüssigkeit über die Gefäßwände saugt. Diesem Uebelstand half ich ab, indem ich auf die heiße Lösung Wasser schichtete. Zu dem Zweck legt man eine dünne Kork- oder Holzscheibe auf die Lösung, so daß sie frei darauf schwimmt, und spritzt aus einer Spritzflasche so lange einen feinen Wasserstrahl mitten auf die Scheibe, bis eine genügend hohe Wasserschicht (0,5—1 cm reicht aus) sich über der Lösung befindet. Das eventuelle Herausnehmen der Scheibe muß natürlich so vorsichtig erfolgen, daß das Wasser nicht mit der Lösung vermengt wird. Beim Abkühlen kristallisiert das überschüssige Salz am Boden in großen Kristallen aus. Diese Methode läßt sich vielleicht auch bisweilen mit Vorteil bei anderer Gelegenheit verwenden für Züchtung von größeren Kristallen. Da die Abkühlung an der freien Oberfläche der Solution am größten ist, tritt dort zuerst Uebersättigung und Auskristallisieren ein. Bei Salzen mit je nach der Temperatur sehr variablen Konzentrationsverhältnissen erfolgt die Ausscheidung fester Sustanz aus der Lösung beim Abkühlen so rasch, daß nur kleine Kristalle sich bilden können, namentlich an der Oberfläche; diese sinken zu Boden und geben zu viele Kristallisationszentren. Dem arbeitet ein übergeschichtetes Lösungsmittel entgegen, indem es den oberflächlichen Substanzüber-

[1]) R. Beck, Neue Nickelerzlagerstätte in Sachsen; Zeitschr. f. pr. Geol. **10**, 41—43 (1902).

schuß sofort absorbiert und überhaupt wesentlich stärkere Abkühlung der Oberfläche gegenüber der übrigen Lösung vermeidet. Trotzdem erfolgt am Boden langsame Kristallisation, da die Uebersättigung in der gesamten Lösung rascher zunimmt, als Diffusion nach oben möglich ist.

Es mögen nun einige Mitteilungen folgen über besondere Beobachtungen, die ich an einzelnen der von mir untersuchten Mineralien machte, soweit dieselben nicht bereits weiter oben mitgeteilt wurden.

Betreffs thermoelektrisch positiven und negativen Pyrits, dessen Existenz schon 1844 von Hankel[1]) und 1857 von Marbach[2]) nachgewiesen wurde, sagt G. Rose[3]), der zuerst gemeinsam mit P. von Groth ein reiches Material von Pyritkristallen mit beispielloser Sorgfalt und Gründlichkeit untersuchte: „Bei weiterem Studium wird es gewiß noch möglich sein, zwischen den Aetzeindrücken der positiven und negativen Flächen beim Eisenkies einen Unterschied zu finden." Dieser Wunsch ist nicht in Erfüllung gegangen, aber dafür bietet das Anfärben einen Ersatz, das beide Arten und namentlich Zwillinge aus beiden Arten sofort ausgezeichnet erkennen läßt. Positiver Pyrit färbt sich, wie schon erwähnt, bedeutend schneller als negativer. Die Reihenfolge des Anlaufes ist folgende: $+0, -0,$ $+\infty\,0\,\infty$ und $-\infty\,0\,\infty$. Ich beobachtete ebenso wie G. Rose[4]), und zwar an einem scheinbar einfachen negativen Kristall von Traversella mit Streifung senkrecht zur Würfelkante, daß die Kristalle des Zwillings sich durchdringen. Oft befinden sich auf einer sonst positiven Fläche kleine negative Flächenteile wie isolierte Flecke und umgekehrt. Auch Marbach beobachtet, daß vier der von ihm untersuchten Kristalle an verschiedenen Punkten entgegengesetztes thermoelektrisches Verhalten zeigten. Ebenso fand Friedel[5]), daß die beiden thermoelektrischen Varietäten sich in einem Kristall zusammenfanden.

Der von mir erwähnte, scheinbar einfache Kristall war halb negativ und halb positiv, so daß also die Streifung nicht maßgebend ist, was auch aus G. Rose's und P. von Groth's Beobachtungen hervorgeht. G. Rose führt selbst Beispiele an, die der jetzt allgemein üblichen Regel widersprechen. Er sagt[6]): „Die horizontal, parallel

[1]) Pogg. Ann. **62**, 197 (1844).
[2]) Compt. rend. **45**, 707 (1857).
[3]) Pogg. Ann. **142**, 29, Anm. (1871).
[4]) Pogg. Ann. **142**, 27 (1871).
[5]) Institut d. F. **1408**, 420 (27. Dez. 1860).
[6]) Pogg. Ann. **142**, 10 (1871).

den Grundkanten gestreiften Pyritoeder von Traversella, ebenso wie die senkrecht zur Grundkante gestreiften Pyritoeder von Elba waren positiv."

Auch Hankel[1]) gibt, entgegen der gebräuchlichen Vorstellung, gerade die Kombination von Pentagondodekaeder und Dyakisdodekaeder als positiv an.

Interessant ist die Beobachtung G. Rose's[2]), daß auf 0 des positiven Pyrits natürliche Aetzeindrücke zu sehen sind, als gleichseitige Dreiecke in gleicher Lage, wie die des Oktaederdreieckes der Fläche, auf der sie sich befinden. Bei negativem Pyrit sind diese Aetzeindrücke um 180° gedreht. Es besteht also ein ähnliches Verhältnis wie zwischen den Aetzfiguren auf R bei Calcit und Magnesit.

Ferner beobachtet G. Rose[3]), daß sich natürliche Eindrücke auf den Hexaederflächen finden; beim positiven Pyrit in Form eines Quadrates, dessen Seiten parallel den Kanten des Hexaeders laufen, beim negativen Pyrit in Form eines Quadrates, dessen Seiten parallel den Kanten laufen, die die Hexaederflächen mit den Oktaederflächen bilden. Es besteht also anscheinend eine Beziehung zwischen der Aetzfigur und dem elektrischen Potential (Löslichkeit oder Atom), welches das Kristallmolekül der Fläche zukehrt, die gelöst wird. (Siehe unten über Doppelsalze Seite 55).

M. J. Curie[4]) erklärt bekanntlich die beiden Pyritvarietäten als abwechselnd schichtenweise Verwachsung von Kombinationen parallelflächig-hemiedrischer Formen entgegengesetzten Vorzeichens (eine Pyritart) und gleichen Vorzeichens (andere Pyritart).

Er wurde dazu wohl verleitet durch den schaligen Aufbau mancher Pyrite, zu denen mein oben erwähnter Zwilling von Traversella gehört. Er sagt: „Si on use à l'émeri un cristal parallèlement à une de ces faces, on trouve souvent que le signe électrique change après la disparition d'une couche d'épaisseur variable, et qui peut descendre à une petite fraction de millimètre.

On peut dès lors s'expliquer aisément la possibilité des anomalies. Si la dernière couche est suffisament mince, elle s'échauffera à peu près également dans toute son épaisseur et ne servira plus que de

[1]) Pogg. Ann. **62**, 197 (1844).
[2]) Pogg. Ann. **142**, 19 (1871).
[3]) Pogg. Ann. **142**, 17 (1871).
[4]) M. J. Curie, Note sur les propriétés cristallographiques et thermoélectriques de la pyrite de fer et de la cobaltine; Bull. d. l. soc. minéral. d. Fr. **8**, 130—131 (1885).

conducteur; la couche sousjacente est alors celle, qui indiquera son signe électrique."

Das heißt also, wenn die Regel mit der Streifung nicht stimmt, so liegt es daran, daß nicht die sichtbare Schicht gilt, sondern die unsichtbare, die sich darunter befindet. Nun fand ich aber, daß an dem von mir angefärbten, schichtenförmig aufgebauten Zwilling von Traversella, der durch Bruch an verschiedenen Stellen aufeinanderfolgende, feinste Schichten nebeneinander zeigte, alle gleich spiegelnden Flächen gleich angefärbt waren, und zwar sowohl am positiven als auch am negativen Teil des Zwillings, daß also die Schichten übereinander keinen Gegensatz zeigen. Zugleich fand ich, daß auf frischgeschliffenen Flächen sich der Kristall schneller färbt als auf natürlichen Flächen, daß also eine Veränderung durch das Schleifen (wohl durch Auflockerung) stattfindet, durch die der Kristall oberflächlich positiver wird.

Ueberhaupt färben sich alle Erze am langsamsten auf frischer Bruchfläche, schneller auf natürlicher Kristallfläche, am schnellsten auf frischer Schliff-Fläche.

Durch letztere Eigentümlichkeit der Schliff-Fläche mag M. J. Curie's Irrtum entstanden sein. — Er hätte wiederholt dünne Schichten auf denselben Kristallflächen abschleifen sollen, um festzustellen, ob sich der Wechsel des thermoelektrischen Charakters wiederholt. Auf diese Weise würde er wohl seinen Irrtum bemerkt haben. Daß die eine oder andere thermoelektrische Varietät des Pyrits die eine oder andere Kristallform bevorzugt, ist nicht verwunderlich, da der verschiedene nach außen gekehrte elektrische Pol des Kristallmoleküls auch in verschiedenem Verhältnis zur Dichte des Lösungsmittel steht und daher verschiedene Oberflächenspannung bei der Kristallisation erzeugt[1]).

Wir sehen, daß G. Rose's und P. von Groth's so außerordentlich gründliche Untersuchungen von bleibendem Werte sind und geeignet erscheinen, zur Lösung des Rätsels beizutragen, während von M. J. Curie's Arbeit scheinbar nicht das gleiche zu sagen ist. Eine Ironie des Schicksals, wenn man M. J. Curie's bittere Bemerkungen[2]) über G. Rose's Arbeit liest. — Cicero soll recht behalten: „Ut sementem feceris, ita metes."

Was das Anfärben des Pyrits betrifft, muß ich noch bemerken, daß er langes Kochen in konzentrierter Kupfervitriollösung nötig hat, und zwar unter reichlicher Verwendung von Zink. Sobald aber die

[1]) Siehe Seite 56 und 57—58.

[2]) Bull. d. l. soc. minéral. d. Fr. **8**, 131 (1885).

ersten grauen Spuren erscheinen, muß man genau acht geben und alle Minuten das Mineral prüfen, da alsdann das Färben rascher vonstatten geht.

In den ersten Stadien des Anlaufens kann man beim Spiegelnlassen einer Würfelfläche beobachten, wie alle Würfelflächen auf Bruch und Aetzeindrücken mitspiegeln, da alle diese noch gelb sind, wenn die anderen Flächen bereits grau wurden. Auf solche Weise kann man bei Kristallen mit nur geringer Spaltbarkeit überall deutlich Spaltflächen hervortreten sehen, die man vorher nicht beobachtete.

Das künstliche Anfärben stellt also auch ein gutes Mittel dar, um selbst geringe Spaltbarkeit deutlich zu machen, da sich die Spaltflächen stets zuletzt anfärben, wenn nicht Paramorphosen vorliegen, wie bei Millerit.

Auf eine Anregung P. von Groth's versuchte ich einen in Kugelform geschliffenen großen Pyritkristall anzufärben, den er zu diesem Zwecke mir in liebenswürdigster Weise aus der Sammlung geopfert hatte. Leider zeigte sich das Material ziemlich rissig beim Schleifen, so daß keine vollkommene Politur zu erreichen war, was an und für sich bei Pyrit aber möglich sein muß. Ich erwärmte die Kugel in luftleerem Raum mit Schwefel auf 200° unter starkem Druck. Dadurch wird, wie ich beobachtet hatte, die durch Schleifen beeinflußte Oberfläche des Pyrits wieder rekonstituiert. Auch durch Verwenden von Schwefelkohlenstoff als Vorbeugungsmittel beim Schleifen anstatt Wasser läßt sich das gleiche erreichen.

Das Resultat beim Anfärben war, daß die Kugel gleichmäßig grau wurde. Die Oberfläche besteht eben aus äußerst feinen Abreißfiguren, die auf Würfelflächen gelbe Farbe und auf anderen Flächen graue Farbe und Zwischenstufen zeigen. Wegen der Kleinheit der Flächen ergibt sich fürs Auge eine graue Kombinationsfarbe. Beseitigt man die unvollkommene Politur mit feinem Schmirgel und färbt dann an, so schillert die Kugel in bestimmten Richtungen betrachtet gelb, während sie im übrigen grau ist. Der Schiller wiederholt sich, wenn man je eine der drei Hauptachsen um 90° dreht.

Gelänge es mit vollkommenerem Material eine ideale Kugeloberfläche herzustellen, so müßten, da nur an den Endpunkten der Hauptachsen sich unendlich kleine Hexaederflächen befinden, nur diese Punkte im Anfärben am längsten gelb bleiben und bis zu den Durchstoßpunkten der trigonalen Achsen, die das stärkste Grau zeigen müßten, kontinuierliche Uebergänge stattfinden.

Kocht man grauangefärbten Pyrit längere Zeit in Ammoniak, so macht er einen zarten Rückwärtsfarbenverlauf durch. Er wird bläulich und dann rötlich. Beim Anfärben selbst wird er sofort grau, ohne vorherige Farbenerscheinung. Die Farbumschlagsgrenzen liegen wahrscheinlich zu dicht aneinander, als daß diese Vorgänge beobachtbar wären.

Behandelt man graugefärbten Pyrit hinterher mit verdünnter kalter Salzsäure, so wird alles Graue schwarz.

Pyrit bekommt, in der Reduktionsflamme mit dem Lötrohr angeblasen, erst braune, dann rote, zuletzt blaue Anlauffarbe. In kaltem Wasser verschwindet dieser Anlauf, kehrt aber in heißem Wasser alsdann wieder zurück.

Der durch Reduktion zu FeS verwandelte Pyrit bekommt durch Elektrolyse in Kupfervitriollösung keine Anlauffarben.

Ich gehe jetzt zum Pyrrhotin über. Zu den bereits oben angeführten Resultaten über dieses Erz habe ich noch hinzuzufügen, daß ich auch in anscheinend homogenen Spaltungsstücken und in kleinen Kristallen von Schneeberg in Tirol nach dem Anfärben feine Einschlüsse von Pyrit entdecken konnte. FeS_2 findet sich teils in Reihen zwischen den Lamellen des Pyrrhotins eingelagert, teils in kleinen Knötchen und in Spalten. In den Kristallen ersetzt er auch Teile der Schichten des Pyrrhotins und durchsetzt letztere in Klümpchenform.

Auch an einem Pyrrhotinkristall von Wakefield, Kanada, der Münchener Staatssammlung konnte ich makroskopisch Pyriteinschluß wahrnehmen.

P. von Groth dürfte also Recht behalten mit seiner Vermutung, daß der Ueberschuß an Schwefel, der die einfache Pyrrhotinformel FeS stört, einer Beimengung von FeS_2 zuzuschreiben ist[1]).

Ich machte noch Aetzversuche mit Salzsäure und fand, daß der Pyrrhotin, wie zu erwarten war, auf der Basis von Säuren am schwierigsten angegriffen wird.

Auch einen Sénarmont'schen Versuch mit Wachs machte ich zur Bestimmung der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit. Auf der Basis eines Spaltungsstückes von Bodenmais erhielt ich einen Kreis, auf dem Prisma eine fast kreisförmige Ellipse, deren größter Durchmesser parallel der Basis läuft.

Da die Wärmeleitfähigkeit Analogie zeigt mit der Elektrizitätsleitfähigkeit in bezug auf ihre Intervalle nach den verschiedenen

[1]) P. von Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien 1898.

kristallographischen Richtungen, wie es wenigstens die bisher angestellten Versuche an den verschiedenen Mineralien beweisen, so zeigt Pyrrhotin auch in bezug auf die Elektrizitätsleitfähigkeit keine großen Abweichungen des Wertes in der Richtung der Hauptachse und den Richtungen der Nebenachsen bei hexagonalem Achsensystem.

In Anbetracht der großen Differenz der Färbbarkeit in den beiden genannten Richtungen kann man annehmen, daß die Richtung größter elektrischer Leitfähigkeit nicht maßgebend ist für die Richtung größter Färbbarkeit, welche sich hier freilich beide decken.

Es folgen nun einige Betrachtungen über Barnhardtit. Von diesem seltenen Mineral stand mir ein Stückchen von dem Original aus der Münchener Sammlung zur Verfügung, das H. Laspeyres von seiner Analyse übrig behalten hatte.

Zunächst ist auffallend, wie viele Aehnlichkeiten zwischen den Reaktionen von Bornit und Barnhardtit bestehen; dann fällt einem die Beziehung zwischen den chemischen Formeln beider auf, deren Differenz die Chalkopyritformel ergibt.

Mit Kaliumhypobromit bekommt Bornit (FeS_3Cu_3) bläulichgrünen Beschlag, Chalkopyrit (FeS_2Cu) hellbraungelblichen Beschlag, Barnhardtit ($Fe_2S_5Cu_4$) hellgrünen Beschlag.

In HCl- und KCN-Lösung ist Bornit leicht löslich, Chalkopyrit unlöslich, Barnhardtit schwer löslich.

In Kupfervitriollösung gekocht, wird Bornit rasch rot, dann blau, zuletzt grau, Chalkopyrit nicht gefärbt, Barnhardtit langsam orange, dann rot, zuletzt blau.

Auf diese Weise gefärbt und dann mit verdünntem kalten HCl behandelt, wird Bornit dunkelgrünlichblau, Chalkopyrit nicht gefärbt, Barnhardtit in einer Richtung orangegelb, in anderer Richtung hellblaugrün. Bornit ist kubisch, Chalkopyrit pseudokubisch tetragonal, Barnhardtit kubisch.

Eine ähnliche Vergleichung werde ich dem jetzt folgenden Cuban anfügen.

Als Cuban standen mir für die Untersuchung zur Verfügung eine Probe des Vorkommens von Kafveltorp in Schweden mit speisgelber Farbe, heller als Pyrit und kaum sichtbaren Spuren von Spaltbarkeit, mit muscheligem Bruch. Das Vorkommen von Kafveltorp stimmt nach der äußeren Erscheinung völlig mit dem von Hj. Sjörgren[1]) beschriebenen überein, dem nach R. Schneider[2]) die Formel Fe_2S_3Cu

[1]) Zeitschr. f. Krist. u. Min. **7**, 113.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **52**, 4 u. 5 (1895).

zukommt. Ich kochte den Cuban zum Vergleich mit einem Stück Chalkopyrit zusammen in konzentrierter Zyankalilösung und hernach in konzentrierter Kupfervitriollösung. - Chalkopyrit wurde nur etwas dunkler, Cuban von Kafveltorp färbte sich langsam rot, dann blau. Beide färben sich auf den Spaltflächen etwas später als auf den übrigen Flächen. Beim Cuban von Kafveltorp tritt daher nach dem ersten Anfärben die Spaltbarkeit sehr deutlich hervor. Es macht aber den Eindruck, als ob er nach einem tetragonalen Prisma besonders gut spaltet. Dieselbe Spaltbarkeit beobachtete ich am Polydymit. Auch bei ihm scheint keine Spaltbarkeit nach der tetragonalen Basis vorhanden zu sein, wenigstens konnte ich keine solche bei dem bescheidenen Material, das mir bei der Seltenheit dieser Erze zur Verfügung stand, beobachten.

Ich fand auf diese Weise, d. h. mittels des Anfärbens auch, daß im Polydymit von Sudbury Cuban sich findet, also die Kupferverbindung, die dem Polydymit chemisch fast analog ist. Nach dem Aussehen vor dem Färben hatte ich das betreffende Erz für Pyrit gehalten.

Mir fiel es auf, daß Chalkopyrit, der sich allein, mit Zyankalilösung und dann mit konzentrierter Kupfervitriollösung gekocht, nicht färbt, in feiner Mischung mit Pyrit, wie bei dem Vorkommen von Goslar, sich wenig färbt und damit mehr dem Cuban nähert, welcher sich zuletzt in je einer Richtung gesehen schwach gelb, rot und blau färbt. Die Differenz der chemischen Formeln von Cuban und Chalkopyrit ergibt FeS_2. Mit Kaliumbromatlösung wird Chalkopyrit allein langsam braun, beim Vorkommen von Goslar bleibt Pyrit ungefärbt, und der Chalkopyrit wird langsam braun; Cuban wird äußerst langsam braun, gleichsam als wäre er ein durch Pyritbeimengung verzögerter Chalkopyrit. Pyrit ist kubisch und Cuban nach der bisherigen Annahme auch (vielleicht ist er aber pseudokubisch tetragonal) und Chalkopyrit ist pseudokubisch tetragonal. R. Schneider[1]) gibt für Cuban die Formel Fe_2S_3Cu an und meint, seine Konstitution sei wohl ähnlich wie die des Sternbergit wegen seines ähnlichen Verhaltens zum Silbernitrat, also: $Cu_2S \,.\, FeS \,.\, FeS \,.\, FeS \,.\, FeS_2$. Ich werde beim Smaltin, Chloanthit und Linneït betreffs ihrer schwankenden Zusammensetzung darauf zurückkommen.

Es scheint mir nicht ausgeschlossen, daß wir es beim Cuban sowohl als wie beim Barnhardtit mit einer Molekularverwachsung von ungleichen Molekülen zu tun haben, ähnlich wie im Dolomit.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. n. F. **52**, 4 u. 5 (1895).

Ein halbes Kristallmolekül $MgCO_3$ und ein halbes Kristallmolekül $CaCO_3$, beide entstanden durch Halbierung in entsprechend gleicher Richtung aus ganzen Kristallmolekülen beider Substanzen, die Elemente geringerer chemischer Verwandtschaft enthalten, verbinden sich zu einem Kristallmolekül geringerer Symmetrie, d. h. zu einem Doppelsalze. Das Kristallmolekül eines Doppelsalzes kann sich aber auch aus mehr als zwei solchen verschiedenen physikalischen Molekülen bilden. Die Kristallmoleküle niedrigster Symmetrie eines Doppelsalzes können durch polysynthetische Verzwillingung ein Kristallmolekül höherer Symmetrie ergeben. Bei größerer Verschiedenheit der Komponenten, d. h. der Kristallmolekülhälften, die ich physikalische Moleküle nennen will, ist es auch möglich, daß sich die Kristallmoleküle der Doppelsalze zu einem anderen Raumgitter ordnen, als die Moleküle der einfachen Salze ihrer Komponenten dies tun.

Zu Doppelsalzen würden auch die razemischen Körper zu rechnen sein. P. von Groth[1]) sagt: „Es ist zwischen den razemischen Körpern und ihren optisch aktiven Komponenten eine wesentliche Verschiedenheit der Kristallstruktur, unbeschadet gewisser Beziehungen zwischen beiden, zu erwarten."

Bei Molekularverwachsung (Doppelsalzen) bestehen also die Punkte des Raumgitters aus gleichen oder ähnlichen (isomorphen), dabei im Raumgitter gleich orientierten Kristallmolekülen, die eben aus Verwachsung chemisch wenig verwandter oder nur durch ähnliche Atomanordnung und Elektrizitätsverteilung verwandter physikalischer Moleküle entstanden sind, und bei denen die einen oder anderen Elemente der Verwachsungskomponenten durch chemisch verwandte ersetzt werden können, sobald es sich um isomorphe Mischungen solcher ähnlicher Doppelsalzkristallmoleküle handelt.

Bei einfachen Salzen bestehen die Punkte (natürlich sind hier Massenpunkte, nicht mathematische Punkte gemeint) des Raumgitters aus Kristallmolekülen, die durch einzelne oder mehrere gleiche oder ähnliche (isomorphe) physikalische Moleküle gebildet werden (niedrigste Symmetrie), oder die Punkte bestehen aus Kristallmolekülen höherer Symmetrie, die durch polysynthetische Verzwillingung solcher gleicher oder ähnlicher (isomorpher) Kristallmoleküle gebildet werden. Im Raumgitter sind natürlich stets alle Kristallmoleküle gleich orientiert. Auch bei diesen einfachen Salzen verstehe ich unter ähnlichen Molekülen solche, in denen einzelne Atome durch chemisch verwandte

[1]) P. von Groth, Einleitung i. d. chem. Kristallographie 1904, 74.

ersetzt sind. Da durch solchen Austausch von chemisch verwandten Atomen eine Veränderung der elektrischen Potentialoberfläche des Kristallmoleküls eintritt, so wird sich hierdurch der Achsenwinkel des Systems etwas ändern können.

Bekanntlich nimmt beim Auskristallisieren aus unterkühlter Schmelze oder aus übersättigter Lösung eine Substanz erst momentan die metastabile und dann erst definitiv die stabile Modifikation an. Sollte das nicht dafür sprechen, daß die Kristallmoleküle der einen Modifikation durch polysynthetische Verzwillingung der Kristallmoleküle der anderen Modifikation entstehen und umgekehrt?! — Daß beim Impfen mit der stabilen Modifikation das metastabile Stadium scheinbar übersprungen wird, mag daran liegen, daß in diesem Falle die Vorgänge mit zu großer Geschwindigkeit verlaufen.

Indem die Kristallmoleküle ihrer Starrheit wegen sich den Gesetzen des Raumgitters fügen müssen und nicht lediglich dem Streben ihrer elektrischen Potentialoberfläche nach vollkommener Gleichgewichtslage nachgeben können, tritt nur annäherndes Gleichgewicht ein. Die unausgeglichenen Kräfte äußern sich in Oberflächenspannung, die noch durch die Dichte des Lösungsmittels beeinflußt wird. Die letztere hängt ab von der Temperatur und der Art und Konzentration von Lösungsgenossen. Je nach der Dichte des Lösungsmittels erscheinen die einen oder anderen Atome, die im Moleküle und Raumgitter festgelegt sind, bestrebt, möglichst die Berührungspunkte von Kristallflächen zu bilden.

Daher wird die Form in der Klasse variieren, gemäß der Art der in isomorphen Kristallmolekülen sich vertretenden Atome und gemäß der Dichte des Lösungsmittels.

Die Wachstumsrichtung wird beeinflußt durch die elektrischen Potentiale einer angrenzenden Nachbarsubstanz. Beispiele hierfür sind die Anlauffarben, Parallelverwachsungen, strahlige Aggregate, die sich um einen Wachstumskern bilden. Am Tigerauge (Krokydolith) und Falkenauge (Krokydolith) von Südafrika der Lehrsammlung der Universität München beobachtete ich, daß die Fasern zu beiden Seiten auf einer metallischen Schicht des Salbandes aufsitzen.

Aus Kupfervitriollösung, die sich über einer Quecksilberschicht befand, kristallisierte mir das Kupfervitriol in parallelen Scheiben aus, die senkrecht zur Quecksilberoberfläche standen. Aus einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung kristallisierte die Substanz in radialen Strahlen um ein auf der Oberfläche schwimmendes Rußkörnchen aus.

Auch das gleichmäßig parallele Fortwachsen elektrolytischer Abscheidungen an der Kathode gehört hierher.

Vielleicht beruht darauf auch der Umstand, daß die Kalkstalaktiten, wie ich beobachtete, eine Spaltbarkeit zeigen, der zufolge die Vertikalachse des Kalzit parallel der Stalaktitenachse läuft. Möglicherweise veranlassen die durch Reibung elektrisch orientierten Wassertropfen, aus denen der Kalzit auskristallisiert, diese Orientierung der Kristallmoleküle des Kalzit. Auffällig ist meine Beobachtung, daß bei Petrefakten, die längliche Gestalt besitzen und aus einem einzigen Kalzitindividuum bestehen, immer die Vertikalachse des Kalzit mit der Längsachse des Pretefakten zusammenfällt, wie an den Spaltungsflächen zu sehen ist.

Bezeichne ich das aus Kristallmolekülen gebildete Raumgitter als Molekülgitter und das mit ihm kongruente aus Atomen gebildete Raumgitter als Atomgitter, so ergibt sich für die Kristallstruktur nochmals kurz folgendes:

Die Atome bilden chemische Moleküle; diese vereinigen sich zu physikalischen Molekülen. Verschiedenartige physikalische Moleküle bilden die Kristallmoleküle der Doppelsalze (inkl. razemischen Verbindungen). Gleiche physikalische Moleküle bilden einzeln oder mehrere vereint die Kristallmoleküle der einfachen Salze. Die höher symmetrischen Kristallmoleküle entstehen durch polysynthetische Verzwillingung der Kristallmoleküle niederer Symmetrie. Isomorphe Mischungen entstehen durch Mischung von Kristallmolekülen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß in ihnen chemisch nahe verwandte Elemente sich gegenseitig ersetzen, wodurch freilich infolge Veränderung der elektrischen Potentialoberflächen der Kristallmoleküle sich die Achsenwinkel und das Parameterverhältnis des Gittersystems ändern können; denn die elektrische Potentialoberfläche der Kristallmoleküle ist bestimmend für das Kristallsystem, da dieselben sich nur in einem bestimmten Molekülgitter annähernd im Gleichgewicht befinden können. Die Massenpunkte des Molekülgitters bestehen aus mit ihren entsprechenden Achsen parallel orientierten gleichen oder ähnlichen (isomorphen) Kristallmolekülen. Die Kombination der mit dem Molekülgitter kongruenten Atomgitter, deren Massenpunkte aus gleichen oder chemisch nahe verwandten Atomen gebildet werden, d. h. die Konstitution des Kristallmoleküles, ist bestimmend für die Kristallklasse. Infolge der niemals vollkommenen Gleichgewichtslage der Kristallmoleküle im Molekülgitter tritt Oberflächenspannung auf,

die, beeinflußt durch die Dichte des Lösungsmittels, die Kristallflächen in der Kristallklasse bestimmt.

Die Wachstumsrichtung hängt ab von den elektrischen Potentialen von Nachbarsubstanzen.

Homogene Deformation verändert das Raumgitter, aber nicht die Konstitution der Kristallmoleküle. Hierdurch werden aber die elektrischen Potentialoberflächen der Kristallmoleküle, die durch möglichsten gegenseitigen Kräfteaustausch das Raumgitter bestimmen, beeinflußt, und es werden daher nur solche Erscheinungen auftreten, die nicht ausschließlich direkt von der Konstitution der Kristallmoleküle abhängen.

Bei Substanzen, die sich durch Temperaturveränderung in eine andere Modifikation höherer Symmetrie verändern, welche zu entstehen vermag durch Zwillingslamellierung der niedriger symmetrischen Modifikation, kann das Streben der Kristallmoleküle nach einer neuen geeigneteren Gleichgewichtslage sich Geltung verschaffen durch Bildung immer feinerer Zwillingslamellen mit dem Steigen der Temperatur. Zuletzt lassen sich Zwillingslamellen denken, die nur aus einer einzigen Schicht von Kristallmolekülen bestehen. Zwei Nachbarlamellen haben das gleiche oder, bei abwechselnden Lamellen nur ähnlicher Substanz (entstehende Doppelsalze), doch sehr ähnliche Molekülgitter. Zuletzt tauscht, zur Erreichung der vollkommensten Gleichgewichtslage, je eine Hälfte der Kristallmoleküle der einen Lamelle mit je einer Hälfte der Kristallmoleküle der zu ihr in Zwillingsstellung befindlichen Nachbarlamelle den Platz. Dies bedeutet keine bemerkbare Aenderung des Raumgitters, da die Kristallmoleküle der Nachbarlamellen gemeinsam schon ein der neuen Gleichgewichtslage sehr nahe stehendes Raumgitter bilden und sich daher in den Spaltrichtungen oder Gleitflächen, d. h. möglichst nahe gegenüberstehen. Daher läßt sich erwarten, daß bei solcher Bildung einer neuen Modifikation keine wesentliche physikalische Veränderung der Substanz bemerkbar wird, abgesehen von den durch die höhere Symmetrie bedingten Erscheinungen. Diese kontinuierlichen Uebergänge sind natürlich nach dem Vorhergehenden nicht denkbar bei Doppelsalzen, deren Komponenten sehr verschieden sind, ebensowenig, wenn die neue Modifikation sich aus der alten nicht durch Zwillingslamellierung ableiten läßt. — Dies letztere ist z. B. der Fall beim Leucit. Die rhombischen Kristallmoleküle desselben können sich nicht allmählich zu Kristallmolekülen kubischer Symmetrie zusammenlagern. Hier bleibt bei der Temperaturzunahme das Raumgitter ziemlich unverändert, d. h. im gleichen

System, bis plötzlich Ueberspannung eintritt und die rhombischen Kristallmoleküle momentan ihrem Streben nach geeigneter Gleichgewichtslage nachgeben müssen, indem sie sich durch polysynthetische Verzwillingung zu kubischen Kristallmolekülen vereinigen, die dann ein kubisches Raumgitter einnehmen. Da hierbei mehrere Kristallmoleküle der ersten Modifikation sich zu einem Kristallmolekül der neuen Modifikation mit ganz anderer Potentialoberfläche vereinigen, und daher das Molekülgitter ein anderes wird, so ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften wesentlich.

Daß man es bei den Doppelsalzen mit Verwachsungen physikalischer Moleküle zu tun hat, möchte man aus ihrem Verhalten schließen, indem beim Auflösen derselben sich nicht zugleich die verschiedenen Komponenten des Kristallmoleküls lösen, sondern zuerst die einen, dann die andern, nachdem die ersten ganz oder zum Teil bereits gelöst sind. Hierbei behalten manche ihr Molekülgitter intakt wie ein Skelett und können durch Wiederzuführen gleicher oder ähnlicher Substanz, bisweilen auch ganz verschiedener Substanz, rekonstituiert werden. Oefters bricht hierbei aber auch das Molekülgitter zusammen. R. Brauns[1]) sagt: „Eine besondere Erscheinung läßt sich manchmal bei der Auflösung von Doppelsalzen beobachten. Wenn nämlich der eine Komponent beträchtlich schwerer löslich ist, als der andere, so geht zunächst wesentlich nur dieser in Lösung, während sich jener in nächster Nähe des Doppelsalzes ausscheidet, um vielleicht später je nach Temperatur und Konzentration des Lösungsmittels auch noch gelöst zu werden. Sehr gut kann man dies am Karnallit beobachten. Bringt man ein Körnchen in einen Tropfen Wasser und beobachtet nun die Auflösung unter dem Mikroskop, so sieht man, wie sich über und um das Körnchen Würfelchen von Chlorkalium bilden, die gewissermaßen aus dem Körnchen herauswachsen; nach einiger Zeit werden auch sie ganz oder teilweise gelöst, um bei Verdunstung des Tropfens sich wieder zu bilden."

Mit der Anschauung der Molekularverwachsung verschiedenartiger physikalischer Moleküle würde es harmonieren, daß wie bei Karnallit im Wasser, so bei anderen Mineralien sich in Säuren bestimmte chemische Komponenten des Minerals zuerst lösen. Auch hierbei kann das ursprüngliche Molekülgitter wohl manchmal bestehen bleiben. Vielleicht gehören folgende, von mir beobachtete Erscheinungen hierher.

[1]) R. Brauns, Chemische Mineralogie 1896, 84.

Cuban bekommt in konzentrierter Kupfervitriollösung gekocht keine Anlauffarbe. Wenn man ihn aber vorher, wenn auch nur ganz kurz, in siedender Zyankalilösung kocht, gut mit Wasser abspült und erst nach dieser Vorbehandlung in konzentrierter Kupfervitriollösung behandelt, so wird er allmählich, in je einer Richtung gesehen, orangegelb, rot und blau in blassen Farben. DieserVorgang ist kaum zu erklären, wenn man nicht annimmt, daß sich aus der obersten Schicht etwas herausgelöst hat, wobei aber das Molekülgitter dieser obersten Schicht erhalten blieb. An Stelle des verlorengegangenen Teiles eines jeden Kristallmoleküls ist dann aus der Kupfervitriollösung ein Ersatzteil in diese Kristallmoleküle ausheilend eingetreten. — Ein ähnlich merkwürdiger Fall ist der folgende, bereits oben erwähnte: Ich hatte einen Pyritkristall mit dem Lötrohr in der Reduktionsflamme angeblasen und erhielt, wie ich erwartet hatte, erst rote und dann blaue Anlauffarbe; denn ich wußte, daß Pyrit im Reduktionsfeuer Schwefel abgibt und zu FeS wird. Die dünne FeS-Haut erzeugt die Interferenz. Sie scheint aber ebenfalls aus einem Skelett zu bestehen, in dem die Kristallmoleküle einen Teil in Gestalt von Schwefel verloren haben, wobei das Molekülgitter bestehen blieb. Als ich nämlich diesen auf solche Weise angelaufenen Pyrit in kaltes Wasser legte, verschwand der Anlauf, und der Pyrit sah aus wie ursprünglich, brachte ich ihn hernach in heißes Wasser, so erschien die Anlauffarbe sofort wieder, während frischer Pyrit, direkt in Wasser gekocht, keine Anlauffarbe bekommt. Hier scheint also der verlorengegangene Teil des Kristallmoleküls durch Wasser in fester Form ersetzt worden zu sein, welches sofort diesen Aggregatzustand wieder aufgibt, wenn es auch nur um mehrere Dezigrad erwärmt wird. Auf diese Rolle des Wassers komme ich gleich wieder zurück. Zuvor noch Aehnliches vom Pyrit.

M. J. Curie[1]) machte die Beobachtung, daß man Pyrit in Schwefelatmosphäre bis auf 400° erwärmen kann, ohne daß er sich verändert, während, wie man längst weiß, ohne diese Maßregel er an Luft bei weit niedrigerer Temperatur sich zu FeS verändert, indem S entweicht, wobei der Pyrit mit blauer Farbe brennt. Ich fand, wie schon oben erwähnt, daß Pyrit, der sich durch Schleifen oberflächlich verändert, wie man an der leichteren elektrolytischen Färbbarkeit erkennt, durch nachfolgende Behandlung mit Schwefeldämpfen in luftleerem Raume unter Druck bei ca. 200° rekonstituiert wird. Auffallend ist auch die bekannte Tatsache, daß Pyrit sowohl, als auch Markasit zu Ferrosulfat

[1]) Bull. d. l. soc. minéral. d. Fr. 8, 131 (1885).

verwittert. Auch die übliche Auffassung des Pyrits als ungesättigte Verbindung oder als eine Verbindung von vierwertigem Eisen stellt einen merkwürdigen Fall dar, der geeignet ist, Zweifel zu erwecken. Ebenso ist zu beachten, daß bei dem ihm so nahe verwandten Kobaltin nur das eine Schwefelatom durch ein Arsenatom ersetzt ist ($2\,FeS + As_2$) und daß Smaltin, wie oben bereits erwähnt, seinem Anlaufen gemäß nicht Pyrit isomorph ist, sondern sich wie Linneït verhält.

Wie lose ein Teil des Schwefels im Pyrit gebunden ist, läßt sich daran erkennen, daß er bei Berührung von Pyrit und Kupfermetall so leicht mit letzterem sogar bei gewöhnlicher Temperatur reagiert, wie ich oben (S. 29) bereits erwähnte.

Nach Thugutt[1]) läßt sich aus Sodalithen je nach ihrer Zusammensetzung NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, NaJ, NaSH durch reines Wasser abspalten, während ihr Silikat zurückbleibt; es ist daraus zu schließen, daß das Silikat mit jenen Salzen nur locker gebunden ist, wie die Komponenten in Molekularverwachsungen. Aus Gaylussit $Na_2CO_3 . CaCO_3 . 5\,H_2O$ kann Na_2CO_3 durch Wasser ausgelaugt werden; er ist deshalb als Doppelsalz zu betrachten.

Aehnlich mag es mit dem Ultramarin stehen, das bekanntlich durch Zusammenschmelzen von Tonerde und Schwefelleber sich bildet. Mit Säuren reagiert Ultramarin genau wie Schwefelleber; es entwickelt Schwefelwasserstoff, und als fester Rückstand bleibt Tonerde.

Von den Zeolithen sagt G. Tschermak[2]): „Sie haben die Eigenschaft, Kalzium und Natrium an Lösungen abzugeben und aus diesen Kalium, Ammoniak und andere Stoffe aufzunehmen. — Durch Säuren lassen sich aus vielen Zeolithen die Metalle ausziehen, und es hinterbleibt eine homogene Pseudomorphose mit bestimmten optischen Eigenschaften, die aus einer Kieselsäure besteht."

Die Zeolithe haben nun außerdem die bekannte Eigenschaft, ihr Kristallwasser beim Erhitzen abzugeben, ohne daß ihr Molekülgitter zerfällt, und dafür auch andere flüssige Substanzen aufzunehmen. Dies führt dazu, zu vermuten, daß auch die Hydrate vielleicht Doppelsalze sind, die im Kristallmolekül Wasser in fester Form enthalten. Daß Wasser in fester Form auftreten könnte, wäre zu vermuten aus dem oben erwähnten Verhalten des durch Reduktion angefärbten Pyrits in kaltem Wasser.

[1]) Thugutt, Mineralchemische Studien, 83.
[2]) Gustav Tschermak, Lehrb. d. Mineralogie 1905, 562.

Bekannt ist auch, daß im Zinksulfat-Heptahydrat ein Molekül Wasser durch ein Molekül Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat ersetzt werden kann. Aus $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ wird $ZnSO_4 . (K, NH_4)\,SO_4 . 6\,H_2O$.

Interessant war es mir, zu finden, daß A. Fock[1]) ganz ähnliche Vermutung ausspricht. Auch er nimmt die Vereinigung von chemischen Molekülen zu größeren Molekülen an, die er als in gesättigter Lösung bereits bestehend vermutet und Flüssigkeitsmoleküle nennt. Er sagt: „Im allgemeinen wird man die Bindung der Doppelsalze in Parallele stellen können mit derjenigen des Kristallwassers, d. h. in verdünnteren Lösungen gelangt dieselbe meistens nicht zur Geltung, in der gesättigten ist sie dagegen stets in gewissem Sinne vorhanden."

„Während in einer Lösung, die Salze enthält, welche keine Verbindung miteinander eingehen, stets nur die chemischen Moleküle ein und derselben Komponente sich zu einem Flüssigkeitsmoleküle vereinigen können, treten natürlich bei Doppelsalzen besonders die verschiedenartigen chemischen Moleküle zu diesem Verbande zusammen."

„Die Hypothese, daß in dem Momente der Kristallisation bereits größere Komplexe von chemischen Molekülen, sogenannte Flüssigkeitsmoleküle vorhanden sind, ist als wohlbegründet zu bezeichnen."

Nach diesen Betrachtungen, die ich anstellte, um mir verschiedene rätselhafte Vorgänge beim Anfärben verständlich zu machen, komme ich auf das Anfärben selbst wieder zurück.

Mir stand auch eine kleine Probe von Horbachit[2]) $(Fe, Ni)_2S_3$ zur Verfügung. Nach dem Anfärben derselben zeigte sich, daß dieses sogenannte Mineral ganz inhomogen ist. Abgesehen von einigen wenigen Klümpchen Pyrit, besteht es zur Hälfte aus Pyrrhotin. Diesen erkennt man sofort an der Schnelligkeit und Art des Anlaufens nach allen Anfärbemethoden (auch alle anderen Reaktionen verlaufen genau wie beim Pyrrhotin) und daran, daß das ganze Erz vom Hufeisenmagneten stark angezogen wird. Horbachit zeigt neben Pyrrhotin und Pentlandit diese Eigenschaft allein von allen Kiesen. Im Pentlandit ist es auch nur der Pyrrhotin, der Magnetismus besitzt; denn nach S. L. Penfield[3]) und nach C. W. Dicksen[4]) existiert Ni nur

[1]) A. Fock, Einleitung i. d. chem. Kristallographie 1888, 27 – 30.

[2]) A. Knop, Ueber d. Nickelerz v. Horbach b. St. Blasien i. Schwarzw.; Neues Jahrbuch f. Min., Geol. usw. 1873, 521.

[3]) S. L. Penfield, Ueber Pentlandit v. Sudbury, Ontario, Kanada; Americ. Journ. sc. **45**, 493 (1893). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **25**, 102.

[4]) Die Erzlagerst. v. Sudbury, Ontario, Kanada; Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **34**, 3–67 (1903). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **41**, 202.

im nichtmagnetischen Teil des Erzes, und Fe des Pyrrhotins wird nicht durch Ni ersetzt. Nach ihnen ist das nichtmagnetische Material vermutlich Pentlandit. Auch H. How[1]) findet, je mehr Nickel oder Kobalt vorherrscht, um so weniger magnetisch ist der Pyrrhotin.

Zur anderen Hälfte besteht der Horbachit aus einem Mineral, das am meisten dem Pyrit ähnelt, sich aber von diesem dadurch unterscheidet, daß es, elektrolytisch mit Kupfervitriol angefärbt, goldgelb glänzend wird, während es ungefärbt die Farbe von frischem Pyrrhotin hat. Mit Kaliumbromatlösung behandelt, bis der Pyrrhotin braun wird, und dann elektrolytisch mit Kupfervitriol angefärbt, zeigt das pyritähnliche Mineral rötlichgoldglänzende Partien und grünlichgraue matte Partien, die geschiefert aussehen, wie durch schaligen Aufbau. Man glaubt bei dieser Art kombinierten Anfärbens drei verschiedene Mineralien zu sehen; denn der braun angelaufene Pyrrhotin wird durch die Elektrolyse matt dunkelblau. Ich glaube aber, daß das grünlichgraue und das rötlichgoldglänzende, da sie bei elektrolytischer Anfärbung sich gleich verhalten, ein und dasselbe Mineral nur in anderer Lage ist. Das grünlichgraue, schieferige entspricht den bei Kupfersalzelektrolyse rascher grau werdenden Flächen des Pyrits, das rötlichgoldglänzende den lange ungefärbt bleibenden Würfelflächen des Pyrits.

Wie Pyrit beschlägt sich dieses Erz auch sehr langsam mit Gold in Goldchloridlösung. Außer Linneït und Millerit, die aber elektrolytisch rot und blau anlaufen, bedecken sich alle übrigen Kiese sehr rasch mit Gold. Nach der Analyse von Gustav Wagner[2]) enthält Horbachit:

S_{15} . . .	45,9
Fe_8 . . .	42,8
Ni_2 . . .	11,2
	99,9

nach der Analyse einer anderen Probe durch Rammelsberg[3]).

Schwefel	40,03
Eisen	55,96
Nickel	3,86
	99,85

[1]) H. How, Ueber d. Nickelgeh. amerik. Pyrrhotite u. Arsenkiese; Mineral. Magaz. a. Journ. of the Min. Soc. of Gr. Brit. a. Irel. **1**, Nr. 4, 124—127 (1877).

[2]) Neues Jahrbuch f. Min., Geol. usw. 1873, 522.

[3]) Neues Jahrbuch f. Min., Geol. usw. 1873, 523.

Das würde ungefähr S_{73}, Fe_{60}, Ni_4 sein und zu der Horbachitformel $(Fe, Ni)_2S_3$ absolut nicht passen.

Die erste Analyse würde ergeben: $2\,NiS_2 + 3\,FeS_2 + 5\,FeS$ oder besser unter Annahme der gewöhnlichen Pyritverunreinigung des Pyrrhotins: $2\,NiS_2 + 2\,FeS_2 + Fe_6S_7$. Da reiner Pyrit bemerkt worden wäre, so kann man als Formel annehmen: $4(Ni, Fe)S_2 + Fe_6S_7$. Die zweite Analyse würde ergeben: $4\,NiS_2 + 5\,FeS_2 + 55\,FeS$ oder besser unter Annahme der üblichen Pyritverunreinigung des Pyrrhotins: $4\,NiS_2 + 5\,Fe_{12}S_{13}$. Das Nickelmineral im Horbachit scheint also die Formel $(Ni, Fe)S_2$ zu haben.

Es ist zu erinnern, daß T. L. Walker[1]) nickelhaltigen Pyrit gefunden hat, der somit NiS_2 in isomorpher Mischung enthalten dürfte. T. L. Walker fand in 92,61 Teilen nickelhaltigen Pyrits 83,49 Teile FeS_2 und 9,12 Teile NiS_2. Das Aussehen war ganz das des Pyrits, während Horbachit einheitlich tombakbraun aussieht, und zwar etwas dunkler als Pyrrhotin. Demnach hat das Nickelerz darin in frischem Bruch sowohl als auch angelaufen die gleichen Farben wie Pyrrhotin im gleichen Zustand, nur etwas dunkler.

Bestimmtes über die Zusammensetzung dieses neuen Minerales kann natürlich nur durch Isolieren und Analysieren desselben gesagt werden. Ich halte das für erreichbar, und es ist zu wünschen, daß ein glücklicher Besitzer von einem Gemenge möglichst großer Individuen nach dieser Richtung einen Versuch macht.

Kaltes Abschrecken des gelinde erhitzten Gemenges bringt eventuell gute Trennung der verschiedenen Mineralien hervor, falls sie verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Nachfolgendes Zerreiben und nochmaliges Abschrecken liefert alsbald zum Anfärben geeigneten Erzsand. Dann kann man sicher den blaugefärbten Pyrrhotin von den übrigen trennen, vielleicht mit Hilfe des Hufeisenmagneten.

Auch ist im Horbachit reichlich, oft in größeren Individuen, Nickel-Linneït vorhanden, den ich mit Pentlandit bezeichne. (Siehe Seite 67.)

Wir sahen weiter oben (Seite 15 und 16), daß Linneït Aehnlichkeit im Anfärben mit Smaltin zeigt. Beide findet man mit schwankendem S-resp. As-Gehalt. Volhardt zeigte, daß beim Behandeln mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium die anfangs und die später gelösten Anteile verschiedenen Arsengehalt besitzen. P. von Groth[2]) sagt: „Ob

[1]) T. L. Walker, Ueber nickelhalt. Pyrit v. d. Murray-Mine, Sudbury, Ontario; Amer. Journ. Soc. **47**, 297 (1894).

[2]) P. von Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien 1898, 23.

ein höherer Arsengehalt des Minerales durch Beimengung von RAs_3 (Tesseralkies) oder durch eine solche von freiem Arsen hervorgebracht wird, ist noch nicht festgestellt. Vorkommen mit geringerem Gehalte an Arsen sind jedenfalls mit einem niedrigeren Arsenid gemengt, höchstwahrscheinlich mit RAs, denn die letztere Verbindung erscheint als Arsennickel ganz gewöhnlich mit Chloanthit gemengt, verrät sich dann aber durch ihre rote Farbe, was bei dem jedenfalls auch existierenden Arsenkobalt, CoAs, nicht der Fall zu sein scheint."

Man könnte nach alledem, vor allem nach Volhardt's Beobachtungen, vermuten, daß man es hier mit einer Molekularverwachsung zu tun hat aus physikalischen Molekülen von RAs, RAs_2 und RAs_3, wobei RAs_2 und RAs_3 analog dem Pyrit aus Verwachsungen von RAs und Arsen bestehen können.

Da bei Linneït nach H. Laspeyres ähnliche Schwankungen in Bezug auf den Schwefelgehalt bestehen, so läßt sich das gleiche vom Linneït sagen, um so mehr, da die grobe Mischung von RS und RS_2 im Horbachit solche Vermutungen nährt.

Ich erinnere daran, daß Cuban, der gleichen Bau der chemischen Formel wie Linneït hat, nach meinen Beobachtungen tetragonale, vielleicht kubische Spaltbarkeit besitzt, während Linneït diese offenbar nicht zeigt, nach der verschiedenen Art des Anlaufens zu urteilen. Bei Cuban vermute ich, daß er eine Molekularverwachsung von Pyrit und Chalkopyrit darstellt, und daß das Vorkommen von Goslar im Harz (eine feinkörnige Mischung von Pyrit und Chalkopyrit) sich nach dem Färbungsverlauf als eine Zwischenstufe zeigt.

Sicher erscheint es nach den vorangehenden Resultaten, daß Smaltin und wohl auch Chloanthit nicht zur Pyritgruppe gehören, daß beide nächste Verwandtschaft mit Linneït zeigen, daß Cuban Beziehungen zur Bornitgruppe hat, und daß Polydymit und Linneït nicht in eine gemeinsame Gruppe gehören.

Die dem Pyrrhotin isomorphe Nickelverbindung ist wahrscheinlich Beyrichit.

Die Spaltbarkeit des Millerits ist nicht diesem eigen. Er stellt somit eine Paramorphose dar. Er ist auf keinen Fall kubisch, da er keine kubische Färbungsfläche zeigt.

Es erübrigt noch, einiges über das neue Nickelerzvorkommen von Sohland an der Spree[1]) zu sagen, von dem ich Material zur Verfügung hatte.

[1]) R. Beck, Ueber eine neue Nickelerzlagerstätte in Sachsen; Zeitschr. f. prakt. Geologie **10**, 41—43 und 379—381 (1902). Derselbe, Die Nickelerzlager-

Am ungefärbten Erz erkennt man nur den Chalkopyrit, der sich allein durch seine Farbe aus dem Uebrigen abhebt. Vom Hufeisenmagneten wird es stark angezogen; also ist sehr viel Pyrrhotin vorhanden.

Färbt man elektrolytisch im Kupfervitriol, bis der Pyrrhotin rot geworden ist — er hebt sich jetzt auch schön hervor durch seinen blätterigen, muscheligen Bruch , so bemerkt man neben dem Pyrrhotin eine gangartige Imprägnation mit ganz feinkörnigem Bruch, die rosagraue Farbe angenommen hat, und darin wieder kleine Brocken, die dunkelgrau glänzen, mit muscheligem Bruch. — Färbt man weiter, bis der Pyrrhotin teilweise schon blau wird, so erscheint das rosagraue Mineral jetzt dunkelbraunrot matt; die grauen Klümpchen darin haben etwas gelblichen Glanz bekommen[1]). - Während der Pyrrhotin beim Weiterfärben ganz dunkelblau geworden ist, haben sich die anderen nicht verändert. — Sobald der Pyrrhotin durch langes Färben ganz hellblau erscheint, ist das Dunkelrotbraune dunkelviolettschwarz geworden, während die Klümpchen darin sich nicht mehr ändern.

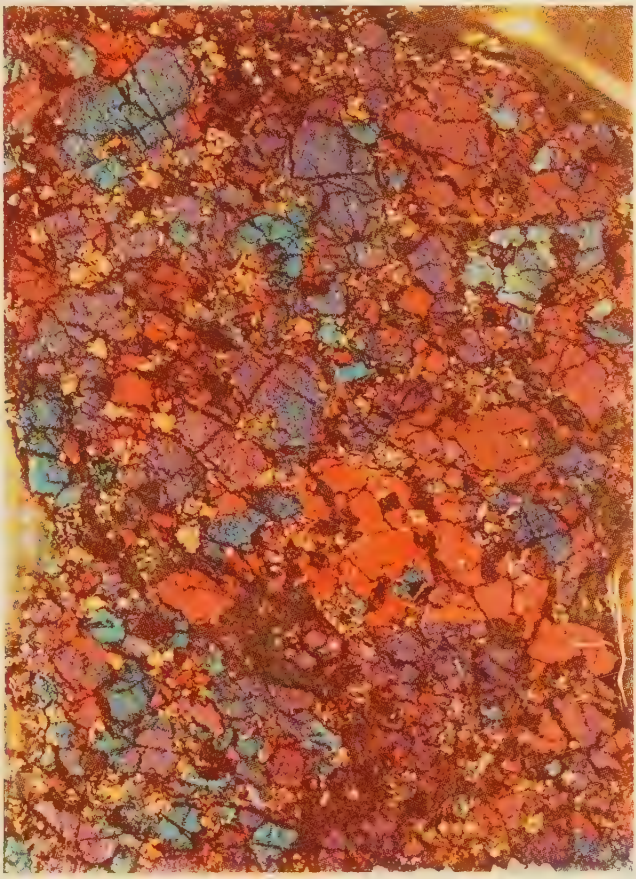
Dieser Grad der Anfärbung ist der beste, um alle Mineralien nebeneinander zu erkennen. Färbt man weiter, so wird der Pyrrhotin grau und das violettschwarze, matte, gangförmige Mineral dunkelblau und dann hellblau.

Will man die kleinen Brocken in dem gangartigen Erz gut sichtbar machen, so kocht man das Mineralgemenge, das elektrolytisch in Kupfervitriol bis zur dunkelblauen Färbung des Pyrrhotins angefärbt wurde, in sehr verdünnter Silbernitratlösung unter Eintauchung eines Kupferdrahtes. Hierbei werden die kleinen Brocken silberweiß und heben sich gut ab.

Nach alledem besteht das Sohlander Erz in der Grundmasse aus Pyrrhotin. Das reichlich vorhandene andere Erz scheint nach dem Anfärben und R. Beck's Analyse einem Linneït zu entsprechen, der fast ausschließlich Ni als Metall enthält. Die in diesem Linneït befindlichen Klümpchen dürften nach ihrem Verhalten beim Färben Polydymit darstellen.

stätte von Sohland a. d. Spree und ihre Gesteine; Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **55**, 296—330 (1903). H. B. v. Foullon, Nickelerze; Jahrb. d. K. K. geol. Reichsanstalt (Wien 1892), 302ff. B. Neumann, Die Nickelerzvorkommen d. sächs.-böhm. Grenze; Berg- u. hüttenmänn. Zeitung **63**, 177 - 180 (1904).

[1]) Siehe hierzu die beigefügte Tafel mit einer vom Verfasser hergestellten Autochromphotographie des zwölffach (linear) vergrößerten Präparates in Dreifarbendruck.



Angeschliffenes Stück Nickelerz

von Sohland a. d. Spree mit künstlichen Anlauffarben
in 12 facher (linear) Vergrösserung.

(S. Text S. 66, Zeile 12 ff.)

Zur bloßen Auseinanderhaltung der Sohlander Erze im Schliff eignet sich am besten das Anfärben mit Kaliumbromatlösung bis zur Braunfärbung des Pyrrhotins, doch darf man nicht so lange färben, bis sich der Pyrrhotin mit rötlichem Eisenoxyd bedeckt. Neben dem braunen Pyrrhotin erscheint der Linneït grau, der Polydymit dunkelgrau schwärzlich, der Chalkopyrit gelb.

Eine Probe von Pentlandit von Sudbury verhielt sich bei allen Anfärbemethoden und auch in bezug auf magnetische Eigenschaften genau wie das Sohlander Erz, nur ist er weniger mürbe und birgt größere Polydymitklümpchen. Da Pentlandit unmagnetisch ist, so kann mit diesem Namen nur die linneïtartige Substanz gemeint sein. Nun gibt S. L. Penfield[1]) für diesen Pentlandit schalige Absonderung nach {111} an, und dies würde harmonieren mit meiner Feststellung, daß Linneït schalige Absonderung nach {111} besitzen muß, worin er mit dem ihm in der chemischen Formel verwandten Magnetit übereinstimmt. Der Pentlandit würde sonach von dem Linneït sich dadurch unterscheiden, daß in ihm das Nickel stark vorherrscht, während Kobalt nach S. L. Penfield's Analyse nur in äußerst geringen Mengen anwesend ist. Man müßte dann am besten die Scheidung derart machen, daß man dieses Erz Linneït nennt, sobald Kobalt vorherrscht, und Pentlandit, sobald Nickel vorherrscht, ähnlich wie man den im Anlaufen und im schwankenden Arsengehalt ihnen so nahe stehenden Smaltin und Chloanthit — R_nAs_{n+1} — unterscheidet. Hoffentlich bringen auf diese meine Anregung hin entsprechende Untersuchungen am geeigneten Material abschließende Klarheit.

Das im Sohlander Vorkommen vorhandene Nickelerz würde also Pentlandit zu benennen sein, wahrscheinlich mit der Formel R_nS_{n+1}. Der darin als Klümpchen vorhandene Polydymit R_4S_5 mit vorherrschendem Nickel (Sychnodymit mit vorherrschendem Kobalt) und, wie ich wenigstens am Polydymit von Sudbury beobachtete, anscheinend tetragonaler Spaltbarkeit würde dann vielleicht eine andere Modifikation darstellen, analog dem Rammelsbergit und Safflorit, die rhombische Modifikationen zu dem kubischen Chloanthit und Smaltin sind.

Uebrigens ist als tetragonal auch Hauchecornit angegeben, der in dieselbe Gruppe wie der Polydymit gehört und sich hauptsächlich dadurch von letzterem unterscheidet, das ein Teil des S durch Bi und Sb vertreten wird[2]).

[1]) S. L. Penfield, Ueber Pentlandit von Sudbury, Ontario, Kanada; Amer. Journ. Soc. **45**, 493 (1893).

[2]) P. von Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien 1898, 30.

Auffallend erscheint es, daß H. Laspeyres die dem Polydymit entsprechende Kobaltverbindung, die Spinellzwillinge bildet, mit Synchnodymit bezeichnet, dabei aber vermutet, daß Linneït eventuell wie Polydymit nach der Formel R_4S_5 zusammengesetzt ist[1]). Beide würden sich nur durch den Kupfergehalt des ersteren unterscheiden. Er beschreibt den Polydymit aus der Grube Grüneau im Sayn-Altenkirchenschen als tafelig nach {111} durch Spinellverzwillingung nach {111}. Er kommt nur in Oktaedern vor. Es sei aber Spaltbarkeit nach {100} zu beobachten. Der Bruch sei muschelig, und man finde säulenförmige Gebilde nach der Oktaederkante.

Ich beobachtete an meiner Polydymitprobe von Sudbury nur kleine tetragonale Säulen als Spaltungsstücke mit muscheligem Bruch an den Enden, aber nie Schalen nach {111}. Das würde sich mit den zuletzt genannten Beobachtungen H. Laspeyres' decken. Sollte nicht H. Laspeyres ein Gemisch von Pentlandit und Polydymit vorgelegen haben? Kommen doch beide auch im Sohlander Erz gemischt vor. S. L. Penfield's Pentlandit-Beschreibung würde sich decken mit den zuerst genannten Polydymit-Beobachtungen von H. Laspeyres.

Cuban von Kafveltorp, bei dem ich tetragonale Spaltbarkeit vermute, würde mit Polydymit und Hauchecornit harmonieren. Hiernach wäre der Name Synchnodymit für die tetragonale Kobaltverbindung, die mit dem tetragonalen Polydymit korrespondiert, zu reservieren, und der nach {111} schalige Synchnodymit als kupferhaltiger Linneït zu bezeichnen.

Nach allen den vorausgehenden Resultaten läßt sich annehmen, daß das Nickelsulfid keine Neigung besitzt, sich mit dem Pyrrhotin isomorph zu mischen. Vielleicht beruht dies auf den Verschiedenheiten, die die am ehesten in Frage kommende Modifikation Beyrichit des NiS und der Pyrrhotin zeigen.

Zuletzt verweise ich noch auf die Tabelle, die ich meiner Arbeit beifüge. In ihr ist kurz alles Hauptsächliche zusammengestellt, was man für die Praxis braucht, um die hier beschriebenen Schwefelerze mit Hilfe von Anlauffarben und anderen Farbreaktionen unterscheiden und optisch auseinanderhalten zu können.

[1]) P. von Groth, l. c. 30, Anmerkung.

Zum Schluß spreche ich noch meinen aufrichtigsten Dank aus Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. P. von Groth in München für seine große Liebenswürdigkeit, mit der er mir alle Mineralien für meine Untersuchungen zur Verfügung stellte, und Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. E. Kalkowsky in Dresden dafür, daß er mir ebenfalls bereitwilligst Material und auch sein Laboratorium zur Verfügung stellte, wodurch erst das Gelingen meiner Arbeit ermöglicht wurde.

Literatur.

H. Bäckström, Elektr. u. therm. Leitungsvermögen des Eisenglanzes. Oefvers. K. Vet. Akad. Förh. 533 (1888). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 424.
— Beiträge zur Kenntnis der Thermoelektr. d. Kristalle. Oefvers. K. Vet. Akad. Förh. 553 (1888). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 425.
H. Baumhauer, Die Resultate der Aetzmethode i. d. kristallogr. Forschung, an einer Reihe von kristallis. Körpern dargestellt (Leipzig 1894).
— Ueber die mikrosk. Beschaffenheit eines Buntkupfererzes von Chloriden (New Mexiko). Zeitschr. f. Kr. u. Min. **10**, 447.
R. Beck, Ueber eine neue Nickelerzlagerstätte in Sachsen. Zeitschr. f. pr. Goel. **10**, 41—43 und 379—381 (1902).
— Die Nickelerzlagerstätte von Sohland a. d. Spree und ihre Gesteine. Zeitschr d. Deutsch. geol. Ges. **55**, 296—330 (1903).
F. Becke, Aetzversuche am Pyrit. Miner.-petr. Mitt. **8**, 239 330 (1887).
— Ueber natürlich angeätzten Galenit. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 302.
— Ursachen der Tetartoedrie des Dolomit. Min.-petr. Mitt. **10**, 93 (1888).
J. Beckenkamp, Mineralien der Aragonitgruppe. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **14**, 385.
— Zur Symmetrie der Kristalle. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 321; **19**, 241; **20**, 161; **27**, 583; **28**, 69; **30**, 55 und 321; **33**, 606; **34**, 569.
— Bemerkungen über Kristallstruktur. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **35**, 632.
— Ueber Zwillingsbildung von Kristallmassen und von Molekülen. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **36**, 466.
— Ueber die Monoxyde und Monosulfide der Elemente der 2. Gruppe u. über einige Oxyde und Sulfide von Elementen anderer Gruppen des period. Systems. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **44**, 239.
— Ueber das physikal. Molekül der verschiedenen Kristallsysteme und deren Anomalien. Zeitschr. f. Kr. und Min. **44**, 576; **45**, 225; **47**, 35.
F. Beijerinck, Ueber das Leitvermögen der Mineralien f. d. Elektrizität. Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. Beil.-Band **11**, 403—474 (1897).
L. H. Borgström, Die Meteoriten von Hvittis und Marjalahti. Inaug.-Diss. (Helsingfors 1903), 1—80. Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **41**, 513.
R. Brauns, Chem. Mineralogie 84 (1896).
E. Brücke, Physiologie der Farben, 2. Aufl. (1887).
— Ueber den Metallglanz. Wiener Akad. Sitzungsbericht **53**, 2. Abt.

W. Campbell u. C. W. Knight, Mikrostruktur von nickelhaltigem Pyrrhotin. Economic Geology **2**, 350—362 (1907). Auszug: Zeitschr. f. Kr. und Min. **46**, 388.

E. Cohen, Ueber das elektr. Leitungsvermögen des Troïlit. Ann. d. K. K. naturhist. Hofmuseums Wien **13**, 58 (1898). Auszug: Zeitschr. f. Kr. und Min. **33**, 489.

— Meteoreisenstudien X. Ann. d. K. K. naturhist. Hofmus. **15**, 74—94 (1900). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **36**, 644.

M. J. Curie, Note sur les propriétés cristallographiques et thermoélectriques de la pyrite de fer et de la cobaltine. Bull. d. l. soc. minéral. d. Fr. **8**, 127 (1885). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **12**, 649.

C. W. Dickson, Die Erzlagerstätten v. Sudbury, Ontario, Kanada. Trans. Americ. Inst. Min. Eng. **34**, 3—67 (1903). Auszug: Zeitschr. f. Kr. und Min. **41**, 202.

A. Fock, Einleitung in die chemische Kristallographie 27—30 (1888).

H. B. v. Foullon, Nickelerze. Jahrb. d. K. K. geol. Reichsanst. Wien 302 (1892).

Fritz Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (Bredig's Handbuch d. angewandten phys. Chemie **1**).

Friedel, Ueber positiven u. negativen Pyrit. Inst. d. Fr. **1408**, 420 (27. Dez. 1860) u. Ann. chim. phys. **16**, 14 (1869).

P. v. Groth, Ueber positiven u. negativen Smaltin u. Chloanthit. Pogg. Ann. **152**, 249 (1874).

— Tabell. Uebersicht d. Mineralien (1898).

— Einleitung in d. chem. Kristallographie 74 (1904).

— Physikalische Kristallographie (1905).

— Chemische Kristallographie 1. Teil, 138 (1906).

Hankel, Ueber positiven u. negativen Pyrit. Pogg. Ann. **62**, 197 (1844).

J. F. L. Hausmann, Ueber Anlauffarben. Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 326 (1848).

K. Hintze, Handb. d. Mineralogie.

H. How, Ueber den Nickelgehalt amerik. Pyrrhotite u. Arsenkiese. Min. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. of Gr. Brit. a. Irel. **1**, Nr. 4, 124—127 (1877).

A. Inostranzeff, Farbenvergleichung metallischer Mineralien unter dem Mikroskope. Compt. rend. **100**, 1396 (1885). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **12**, 640.

A. Knop, Ueber d. Nickelerze v. Horbach b. St. Blasien i. Schwarzw. Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 521 (1873).

A. Lacroix, Ueber den Markasit von Pontpéan (Ille-et-Vilaine) u. die davon gebildeten Pseudomorphosen. Bull. soc. fr. min. **20**, 223—232 (1897). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **31**, 77.

H. Laspeyres, Polydymit (sog. Nickelwismutglanz) von der Grube Grüneau bei Kirchen. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **19**, 417, und Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 737 (1876).

— Chemische Untersuchungen von Nickelerzen. Journ. f. pr. Chem. (2) **14** 397—413 (1876.)

— Beyrichit. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **20**, 535.

J. Lemberg, Zur mikrochem. Untersuchung einiger Minerale aus der Gruppe d. Lamprite (Kiese, Glanze, Blenden). Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **46** (1894) u. **52**, 488—496 (1900).

K. Th. Liebe, Beyrichit und Millerit. Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 840 (1871).

G. Linck, Ueber die heteromorphen (allotropen) Modifikationen des Phosphors u. des Arsens, sowie d. Einfach-Schwefeleisens. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 881 (1899).

R. Lorenz, Mineralsynthetische Versuche. (Künstl. FeS-Kristalle.) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **24**, 1501 (1891).

Marbach, Ueber pos. u. neg. Pyrit u. Kobaltin. Compt. rend. **45**, 707 (1857).

S. Meunier, Recherches expérimentales sur les sulfures naturels. Compt. rend. **84**, 638 (1877).

F. Mylius u. O. Fromm, Ueber besondere Erscheinungen bei sehr verdünnten Metallösungen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **27**, 630 (1894).

B. Neumann, Die Nickelerzvorkommen v. d. sächs.-böhm. Grenze. Berg- u. hüttenmänn. Ztg. **63**, 177—180 (1904).

Ch. Palache u. H. O. Wood, Kristallogr. Untersuchung des Millerit. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **41**, 1.

S. L. Penfield: Ueber Pentlandit v. Sudbury, Ontario, Kanada. Americ. Journ. Sc. **45**, 493 (1893). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **25**, 102.

G. Rose, Ueber positiven u. negativen Pyrit. Pogg. Ann. **142** (1871).

A. Sadebeck, Angewandte Kristallographie (1876).

R. Schneider, Ueber d. Zusammensetzung u. d. Konstitution d. Cubans. Journ. f. pr. Chem. n. F. **52**, 4—5 (1895).

Schrauf u. Dana, Ueber positiven u. negativen Bleiglanz. Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. Wien **69**, 148 (1874).

Hj. Sjörgren, Chondrodit von Kafveltorp. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **7**, 113.

J. Stephan, Ueber positiven u. negativen Bleiganz u. d. Spannungsreihe v. Erzen. Pogg. Ann. **124**, 632 (1865).

H. N. Stokes, Ueber Pyrit und Markasit. Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 186 (1901). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **37**, 81.

A. Streng, Beiträge z. Kenntnis d. Magnetkieses. Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. **1**, 183—206 (1882).

J. Strüver, Chem. Reaktion d. natürl. Eisensulfide u. d. gedieg. Schwefels auf Kupfer u. Silber bei gewöhnl. Temperatur. Rendic. R. Acc. d. Lincei, Roma **10**, 1 Sem., 124—127 und 233—236 (1901). — Dasselbe: Zentralblatt f. Min., Geol. u. Pal. 233—236 und 257—261 (1901).

Thugutt, Mineralchemische Studien 83.

G. Tschermak, Lehrb. d. Mineralogie (1905).

T. L. Walker, Ueber nickelhaltigen Pyrit v. d. Murray Mine, Sudbury, Ontario. Americ. Journ. Sc. **47**, 297 (1894). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **26**, 517.

F. Wallerant, Ueber die Masche d. Gitters u. d. Primitivform eines kristallisierten Körpers. Compt. rend. **131**, 1003—1004 (1900). Auszug: Zeitschr. f. Kr. u. Min. **35**, 631.

B. Walter, Die Oberflächen- od. Schillerfarben (Braunschweig 1895, Vieweg & Sohn).

E. Weinschenk, Beiträge zur Mineralsynthese, 9. Abschn. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **17**, 499.

F. Zirkel, Elemente der Mineralogie.

Ueber Parallelverwachsungen:

Th. V. Barker, Regelm. Verwachsungen. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **45**, 1—59.
F. Becke, Min.-petr. Mitt. **5**, 337.
A. Breithaupt, Schweigg. Journ. **55**, 308 (1829).
— Berg- und hüttenmänn. Ztg. 154 (1865).
Bücking, Magnetitverwachsung mit Hämatit. Zeitschr. f. Kr. u. Min. **1**, 562, und **2**, 423.
M. L. Frankenheim, Die Lehre v. d. Kohäsion (Breslau 1835), 353—355.
A. Frenzel, Min. Lex. f. d. Königreich Sachsen 51.
W. Haidinger, Handb. d. bestimmenden Mineralogie (Wien 1850), 279 -281.
Hauy, Traité de Minéral. Edit. 2, **1**, 320.
Klein, Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1871.
Marx, Kastn. Archiv. **5**, 306 (1825); **12**, 220 (1827), u. **57**, 183 (1829).
— Schweigg. Journ. **52**, 96.
Phillipps, Phil. Mag. Ann. **2**, 122.
G. vom Rath, Pogg. Ann. **155**, 17.
A. Sadebeck, Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. **24**, 438 (1872).
— Pogg. Ann. Ergänzungsband 8, St. 4, 660.
W. F. Wallerant, Sur les groupements de cristaux d'espèces différentes. Bull. d. l. soc. minér. d. F. **25**, 180 (1902).
Wollaston, Ann. of Ph. **11**, 286 (1818).
Zepharowich, Mineral. Lexikon **2**, 322.

Lebenslauf.

Der Unterzeichnete wurde am 28. Februar 1875 in Wilischthal bei Zschopau im Königreich Sachsen als Sohn des Kgl. Kommissionsrates Hugo Leo und dessen Frau Ida geborene Stolterfoth geboren. Er wurde als Sohn evangelisch-lutherischer Eltern in diesem Glauben erzogen, besuchte die höhere Knabenschule in Chemnitz und die höhere Bürgerschule in Plauen i. V. und absolvierte alsdann das Kgl. Gymnasium in Plauen i. V., das er mit dem Reifezeugnis 1895 verließ.

Er studierte hierauf an der Technischen Hochschule zu Dresden das Bauingenieurfach. Im Jahre 1901 machte er sich in Dresden selbständig als Tiefbau-Ingenieur. Nebenbei belegte er seitdem zu seiner Weiterbildung regelmäßig verschiedene Bauingenieurfächer an den Technischen Hochschulen in Dresden und von 1903—1905 in Hannover. Angeregt durch den Verkehr in der Familie seines Onkels, des Generalarztes Dr. Richard Leo in Dresden, der sich sehr für Mineralogie und Geologie interessierte, studierte er später ausschließlich Naturwissenschaften, und zwar Mineralogie, Geologie und Chemie. Während seiner Tätigkeit in Hannover von 1903—1905 lernte er seine Frau Sophie geb. Wöbbeking, die Tochter des dortigen Fabrikbesitzers A. Wöbbeking kennen. Er verheiratete sich mit ihr im Jahre 1905 und kam im selben Jahre nach Dresden für dauernd zurück. Von Ostern 1909 bis jetzt studierte er an der Universität München Naturwissenschaft, um hier zu promovieren.

München, im Juni 1910.

Max Karl Leo.

Photolithographie
Albert Bille
Dresden-N

	Polydymit	Pyrit	Markasit	Linneït	Millerit
Mit Kaliumbromatlösung, frisch bereitet, kalt	allein unverändert; im Gemisch wird er dunkler	sehr langsam kupferrot	sehr langsam kupferrot	sehr langsam schwärzlich	rasch schwarz
Mit Kaliumbromatlösung wie oben bis zur Färbung, dann Ferrozyankaliumlösung mit wenig HCl					apfelgrünes Ferrozyannickel
Mit Kaliumhypobromitlösung, frisch bereitet, kalt		nichts	nichts		nichts
In verdünnter Silbernitratlösung 3 : 100 gekocht	beschlägt sich mit Silber	nur Schliff-Fläche läuft langsam stellenweise unrein an	Schliff-Fläche langsam gleichmäßig erst tombakbraun, dann rot, dann blau. Alles übrige bleibt tombakbraun	färbt sich nicht	orange, dann rot, zuletzt blau; Prisma nur orange
In Goldchloridlösung 1 : 100, kalt	rasch matt, bronzebraun durch körn. Goldbeschlag	äußerst langsam mit wenig Gold beschlagen	wie bei Pyrit	sehr langsam dicht goldgelb, fast glänzend	sehr langsam mit Gold bedeckt
In konzentrierter HCl, kalt					
In konzentrierter Zyankalilösung gekocht					
In verdünnter H_2SO_4 mit sehr wenig $AgNO_3$ gekocht	rasch blauschwarz und braunschwarz	ungefärbt	ungefärbt		
In konzentrierter Kupfervitriollösung gekocht. Lösung muß rein sein und das Mineral frisch					
In konzentrierter Kupfervitriollösung kochend bis zum höchsten Grade gefärbt, abgespült und in verdünnter, kalter HCl behandelt					
In konzentrierter Zyankaliumlösung gekocht, abgespült, dann in konzentrierter, reiner Kupfervitriollösung gekocht					
In konzentrierter Kupfervitriollösung mit Zinkstücken gekocht	nicht verändert	äußerst langsam matthellgrau, zuerst auf 0, dann auf ∞0∞. Positiver Kristall färbt sich schneller als negativer	äußerst langsam matthellgrau	langsam hellrötlich, dann blau, erst auf ∞0∞, dann auf 0. Wenn 0 hellrot, ist ∞0∞ bereits tiefblau	orange, rot und zuletzt blau. Das Prisma bleibt hierbei bedeutend zurück
In konzentrierter Kupfervitriollösung mit Zn bis zur Graufärbung gekocht, dann mit verdünnter kalter HCl behandelt	nicht verändert	das künstlich grau gefärbte wird schwarz	wie bei Pyrit	wird tombakbraun metallisch glänzend	wie bei Linneït
In frischem, ungefärbtem Zustand	lichtgrau	speisgelb	lichtspeisgelb, ins Grau geneigt	rötlich silberweiß	messinggelb bis speisgelb

Barnhardtit	Pyrrhotin	Chalkopyrit	Cuban	Bornit	Bemerkungen
äußerst langsam braun, zuletzt schwarz	sehr rasch braun	langsam braun	sehr langsam braun	langsam braunschwarz	Alle braun anlaufenden Erze bedecken sich zuletzt mit rostbraunem Pulver
langsam moosartig grüner Beschlag				langsam grüner Beschlag unter Blasenbildung	Alle anderen bekommen hellbräunlich flockigen Niederschlag
orange, dann rot, zuletzt blau	sehr rasch rot, dann blau	sehr rasch rot, dann blau, zuletzt nicht sehr dunkles Blau	sofort dunkelblau und sehr rasch blauschwarz	sofort grau durch Silber	Beste Unterscheidung von Markasit und Pyrit. Nicht anwendbar, wenn Bornit im Gemenge, da sich dann alles mit Silber beschlägt
rasch mit Gold bedeckt	wie bei Barnhardtit	auf frischem Schliff rasch mit Gold bedeckt	wie bei Chalkopyrit	wie bei Chalkopyrit	Gute Unterscheidung von Polydymit und Linneït. Nicht für Gemische geeignet
löslich, Farbe unverändert	wie bei Barnhardtit			löslich, wird schwarz	Alle anderen sind unlöslich
löslich, Farbe unverändert				löslich, wird schwarz	Alle anderen sind unlöslich
					Alle anderen werden rot, dann blau
langsam orange, dann rot, zuletzt blau				rasch rot, blau, grau; dann nochmals diese Farben, aber blasser	Alle anderen bleiben ungefärbt
in einer Richtung orange, in anderer Richtung hellblaugrün				dunkelgrünlichblau	
bronzebraun, wenn Pyrrhotin bereits orange und rot, zuletzt in einer Richtung rot und blau, in anderer Richtung hellblaugrün	schnell orange, dann rot, dann blau, zuletzt hellblaugrün. Wenn Basis tombakbraun, ist Pyramide rot und Prisma blau	allein ungefärbt; mit Pyrit fein gemengt langsam bronzebraun	bronzebraun, wenn Pyrrhotin orange und rot; zuletzt in je einer Richtung gesehen gelb, rot und blau, schwach gefärbt	durch Zyankali schwarz, wird zuletzt schmutziggrau	Alle anderen bleiben unverändert. Beste Unterscheidung für Pyrrhotin und die Kupfererze
langsam orange, dann rot, dann blau	ziemlich schnell orange, dann rot, dann blau, auf der Basis zuletzt	schnell orange, dann rot, dann blau, dann grün. Hat 2 Richtungen verschieden schneller Färbbarkeit	wie bei Chalkopyrit nur schneller	äußerst schnell rot, dann blau, zuletzt grau	Alle werden schließlich grau. In dieser Reihe färbt sich stets das folgende Mineral rascher als das vorhergehende
					Alle anderen gehen durch HCl eine Stufe zurück und erhalten noch deutlichere Gradation nach der kristallographisch verschiedenen Richtung
messinggelb bis goldgelb	tombakbraun	messinggelb bis goldgelb	hellspeisgelb	zwischen kupferrot und tombakbraun	